Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

К.Е. Румянцева

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Учебное пособие

Иваново 2007

УДК 621.357(07)

Румянцева, К.Е. Физические и технологические свойства покрытий: Учеб. пособие / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2007. - 80 с. ISBN 978-5-9616-0246-3.

В учебном пособии приводится классификация покрытий, излагаются сведения по защитно-декоративным и специальным покрытиям. Наибольшее внимание в нем уделено физическим, физико-химическим, эксплуатационным, технологическим и другим свойствам покрытий, а также специфике их получения.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 121200 «Технология художественной обработки материалов». Издание полезно также для студентов специальности 240302 «Технология электрохимических производств» при изучении курса «Основы электрохимической технологии».

Табл. 4. Ил. 10. Библиогр.: 14 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУВПО Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты: кафедра химии и экологии Ивановского государственного инженерно-строительного университета; кандидат технических наук О.И.Невский (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN 978-5-9616-0246-3

© ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007

Введение

Покрытия, которыми располагает современная техника, весьма разнообразны как по свойствам, так и по способам получения. Применение защитных, защитно-декоративных и специальных покрытий позволяет решать многие задачи. Выбирая материал покрытий, условия их нанесения, комбинируя металлические и неметаллические покрытия, можно придавать поверхности изделий различный цвет и фактуру, необходимые физико-механические и химические свойства: повышенную твердость и износостойкость, высокую отражательную способность, улучшенные антифрикционные свойства, поверхностную электропроводность и т.д. Но оптимальный выбор покрытий или способов их отделки невозможен без всестороннего учета их свойств и особенностей получения.

В пособии предпринята попытка изложить основные сведения о покрытиях, рассматривая их функциональные свойства, способы получения однослойных и комбинированных покрытий.

Основной задачей данного пособия является помощь студентам в усвоении учебных курсов «Физические и технологические свойства покрытий» и «Основы электрохимической технологии».

1. Классификация покрытий

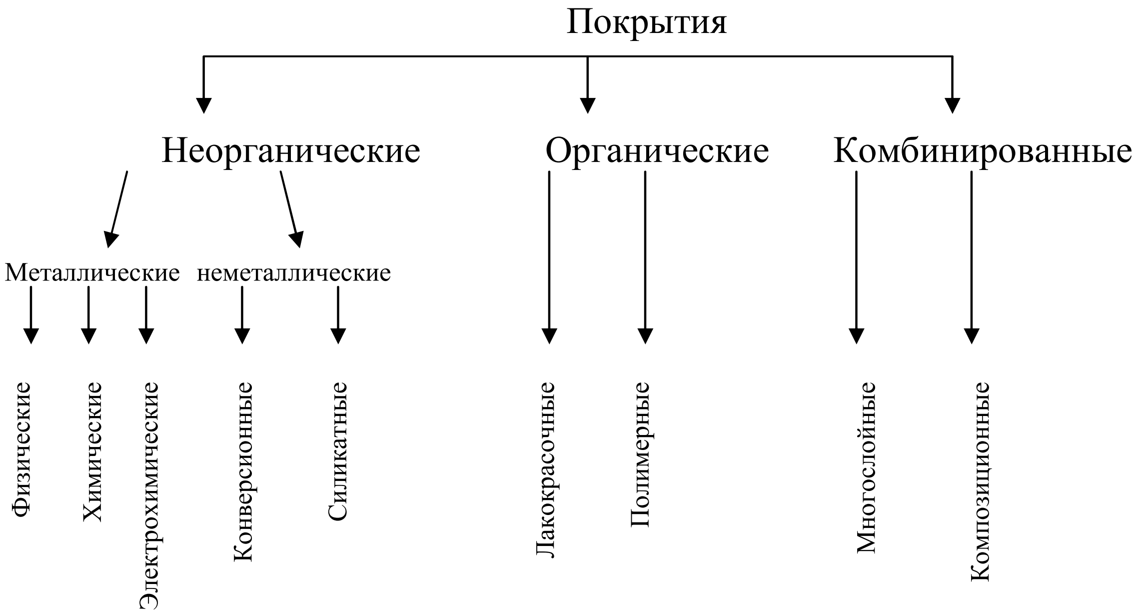
Покрытия – специально создаваемые на физических поверхностях покровные пленки из различных металлических и неметаллических материалов. Всесторонняя характеристика покрытий осуществляется в результате их классификации по функциональным свойствам, физико-химической природе и способам нанесения на различные материалы.

I. В зависимости от *функциональных свойств* покрытия подразделяются на декоративные, защитные и специальные. Однако такая классификация является в значительной мере условной, т.к. трудно выделить случаи, когда одно из этих свойств выступает в чистом виде. Строго можно лишь говорить о преобладании той или иной функции в комплексе свойств покрытий, т.е. об основной цели, ради которой данный вид покрытия применялся. Практически чаще всего бывает так, что декоративные покрытия выполняют защитные функции, а специальные почти всегда обладают определенными защитными или декоративными свойствами. Например, стоит задача создания сувениров, символизирующих начало космической эры – космический корабль и сверхзвуковой самолет. В качестве конструкционного материала, вероятнее всего, будет выбрана пластмасса, из которой проще и дешевле изготовить сложные контуры этих моделей. В этом случае их необходимо имитировать под металл, иначе модели не будут эстетически полноценными. Металлизацию пластмассы осуществляют при помощи процесса вакуумной конденсации, например, алюминия, который в рассматриваемом варианте наносится исключительно в имитационно-декоративных целях. Но, кроме того, блестящая пленка металла будет защищать пластмассу от старения под воздействием разрушающего действия УФ-лучей.

Другой пример. Проектируется обычная мясорубка, традиционным материалом для которой является серый чугун, обладающий удовлетворительным комплексом конструкционных и эксплуатационных свойств. Основной функцией покрытия в данном случае является защита чугуна от коррозии, возникаю-

щей в результате непосредственного контакта металла с водой и пищевыми продуктами. Наиболее подходящим для этой цели является оловянное покрытие, которое наносится из расплава (горячее лужение). Но при этом серая, эстетически невыразительная поверхность чугуна внешне облагораживается, приобретая приятный серебристо-белый цвет.

II. *По своей природе* все покровные пленки делятся на неорганические, органические и комбинированные.



В группу **неорганических** входят металлические и неметаллические покрытия.

В практике *металлических покрытий* чаще всего применяются такие металлы и сплавы как Zn, Ni, Cr, Cd, Sn, Fe, Al, Ag, Au, Pt, латунь, бронза.

Некоторые физико-химические характеристики металлов, наиболее часто используемых для защиты и отделки деталей приборов и изделий культурно-бытового назначения, приведены в табл.1.

Подгруппу *неметаллических покрытий* представляют конверсионные и силикатные покрытия.

К конверсионным относят покрытия, которые не наносятся извне на поверхность деталей, а формируются в результате конверсии (превращений) при взаимодействии металла с рабочим раствором, так что ионы металла входят в

структуру покрытия. Это прежде всего оксидные или солевые, чаще всего фосфатные пленки, которые образуются только на металлах и сплавах в процессе их химической или электрохимической обработки в рабочих растворах.

Таблица 1

Основные физические и химические характеристики металлов

Me	*E* , В	*d*, г/см^3	*HB*, кг/см^3	*ρ*, 10^{-6} См/см^3	*Тпл*, ^{o}С	Собственная стойкость*				Цвет**
						в атмосфере		в растворах		
						Сухой	влажной	сл.кислых	сл.щелочных	
Al	-1,67	2,07	25	2,70	660	+	+	+	-	Светло-серый *х*
Zn	-0,76	7,14	35	5,75	419	+	-	-	-	–″–
Cr	-0,71	6,92	220	15,25	1800	+	+	+	+	–″–
Fe	-0,44	7,86	50	10,60	1540	-	-	-	-	Светло-серый *н*
Cd	-0,40	8,65	20	10,60	321	+	+	-	-	Бело-серый *н*
Ni	-0,25	8,90	70	7,24	1455	+	+	+	+	Светло-серый с желтоватым *т*
Sn	-0,13	7,30	5	11,5	232	+	+	+	-	Бело-серый *т*
Pb	-0,12	11,34	4	18,8	327	+	+	+	-	Светло-серый с голубым *х*
Cu●	+0,34	8,95	35	1,65	1083	+	-	-	-	Розовый *т*
Ag-	+0,79	10,53	25	1,50	961	+	+	+	+	Белый *т*
Au	+1,68	19,28	18	2,0	1063	+	+	+	+	Ярко-желтый *т*
Pt	+1,19	21,45	25	-	1773	+	+	+	+	Светло-серый *н*

Ме – металл покрытия;

Е – электрохимический потенциал по отношению к потенциалу водородного электрода;

НВ – твердость по Бринелю;

ρ– удельное электросопротивление;

$Т_{пл}$ – температура плавления;

* - химическая инертность или активность самих покровных пленок без учета материала основы (+ - стойкие, – - нестойкие);

** - визуальная оценка цвета матовых поверхностей покрытия, *х* - холодный, *т* – теплый, *н* - нейтральный;

● - латунь имеет цвет золотисто-желтый (холодный), бронза – от бело-серого до красно-желтого (теплый); физические и химические свойства зависят от состава сплава и изменяются в широких пределах.

Силикатные (стеклоэмалевые) покрытия – легкоплавкие, чаще непрозрачные стекла, которые в виде тонкого слоя наплавляются на поверхность изделия. Причем, в отличие от конверсионных, силикатные покрытия могут быть получены не только на металлической основе, но и на различных силикатах, керамике.

К группе **органических покрытий** относят все разновидности лакокрасочных и полимерных пленок, толщина которых в зависимости от ряда факторов может изменяться от нескольких десятков до нескольких сотен микрон.

Существенное различие между лакокрасочными и пластмассовыми материалами, если не касаться их химического строения, заключается в том, что последние не содержат летучих компонентов и, как правило, наносятся на конструкционные элементы в виде мелкодисперсных термопластичных порошков. Покрытия на основе полимерных пленок дают возможность в широких пределах варьировать цвет и фактуру поверхности различных конструкционных материалов, в то же время защищая их от коррозии. Кроме того, они могут служить диэлектриками при относительно высокой термоустойчивости, прекрасно сопротивляться воздействию многих агрессивных жидкостей и газов, обладают рядом ценных светотехнических свойств.

Физико-химические свойства, а также области применения органических покрытий характеризуются прежде всего природой пленкообразующей основы, однако во многом зависят от применяемых модификаторов, наполнителей, стабилизаторов, пигментов.

Под **комбинированным покрытием** понимают систему, состоящую из двух или более, как правило, неидентичных однослойных покровных пленок, нанесенных на поверхность одного элемента конструкции.

Широкое применение на практике находят многослойные покрытия, состоящие из 2х-4х слоев, различных по своей природе и свойствам однослойных покровных пленок. Например, металлопокрытия типа Cu- Ni, Ni-Cr, Cu-Ni-Cr; комбинации типа оксидные и фосфатные пленки с лакокрасочными, или различные лакокрасочные между собой.

Композиционные покрытия представляют собой осадки металлов с внедренными в их структуру мелкодисперсными частицами (0,1-1,0 мкм) до 10 масс.% токонепроводящих тугоплавких материалов – нитридов, боридов, корунда, оксида кремния и т.д. Они совмещают в себе свойства металла осадка и твердость, износостойкость диспергированных частиц.

III. Все *способы нанесения* покрытий в зависимости от материала основы и требований, предъявляемых к покрытию, подразделяются на физические, химические и электрохимические.

К физическим способам, имеющим промышленное значение, относят следующие:

– погружение в расплавленный металл (горячий метод);

– соединение металлов горячей прокаткой – плакирование (термомеханический метод);

– металлизация напылением капельножидких металлов и сплавов на поверхность изделия сжатым воздухом или инертным газом;
– диффузионная металлизация – насыщение поверхности изделий при высокой температуре устойчивыми к агрессивной среде элементами;
– конденсация металлических паров в вакууме.

Химические методы заключаются в восстановлении металлов из водных или неводных растворов и паст, содержащих соли этих металлов, а также из некоторых летучих газообразных соединений. Одной из основных особенностей этого способа является ведение процесса без наложения электрического тока.

Электрохимический способ осуществляется путем внешнего (иногда внутреннего) электролиза растворов и расплавов различных химических соединений, в состав которых входит металл покрытия.

Металлические покрытия можно наносить всеми перечисленными способами. В табл. 2 приведены способы нанесения наиболее распространенных покрытий.

Таблица 2

Способ нанесения	Алюминий	Кадмий	Олово	Цинк	Хром
Погружение в расплав	+	–	+	+	–
Диффузия	+	–	–	+	+
Металлизация	+	–	–	+	–
Напыление в вакууме	+	–	–	+	+
Электрохимический	–	+	+	+	+
Химический	–	–	+	–	+

Неметаллические покрытия (лаки, краски, пластмассы) наносят в основном физическими способами. Исключения составляют оксидные и фосфатные покрытия, получаемые путем химической или электрохимической обработки деталей.

2. Свойства покрытий

2.1.Физико-механические свойства покрытий

В общем комплексе прочностных характеристик материалов, обеспечивающих долговечность службы изготовляемых из них деталей определяющую роль играют твердость, износостойкость, антифрикционность рабочих поверхностей.

Повышенная поверхностная ***твердость*** характеризует способность материала противостоять остаточной деформации при воздействии на него вдавливающих или ударных усилий с определенной удельной нагрузкой.

Твердость металлов, осажденных электролитическим способом, всегда выше твердости соответствующих металлов, полученных другими методами, в

частности, металлургическим. Это связывают с наводороживанием электролитических покрытий в процессе электролиза и связанным с ним искажением кристаллической решетки. Однако, соотношение между твердостью покрытий и содержанием в них водорода довольно неопределенно. Так, твердость хромовых покрытий не претерпевает заметного снижения при удалении до 90% поглощенного водорода. Тем более нельзя объяснить повышенную твердость легкоплавких электроосажденных металлов, кристаллизация которых происходит практически в отсутствие водорода.

По мнению ряда исследователей, повышенная твердость объясняется включением при электролизе в структуру осадка посторонних частиц различной природы (атомов примесей, поверхностно-активных веществ и др.), являющихся препятствием на пути движения дислокаций. Например, при нанесении покрытий из электролитов, содержащих аммонийные соли, одновременно с металлом осаждаются коллоиды .

Еще одной причиной повышенной твердости электролитических покрытий является дефектность кристаллического строения осадков. Электрокристаллизация протекает в условиях, далеких от термодинамического равновесия, и для формируемой структуры характерна высокая плотность дислокаций, которая тем выше, чем жестче условия электролиза.

Совместное осаждение двух металлов в еще большей степени усиливает этот эффект. Атомы легирующего компонента вызывают локальные искажения кристаллической решетки, увеличение плотности дислокаций, снижение их подвижности, что и способствует упрочнению осадков. Дисперсность осадка, возрастающая с увеличением степени легирования, обусловливает более высокую твердость.

Важную роль играет, безусловно, величина зерна: чем мелкокристалличнее осадок, тем больше его твердость. Границы зерен могут быть препятствием на пути движения дислокаций, влияя тем самым на сопротивление осадков пластической деформации, характеризующей их твердость. Покрытия, полученные из комплексных электролитов, также имеют более высокую твер-

дость, чем из простых, поскольку увеличение катодной поляризации ведет к уменьшению размера зерна.

На микротвердость большое влияние оказывает температура и плотность тока: увеличение плотности тока повышает катодную поляризацию, а увеличение температуры снижает ее.

В табл. 3 приведены данные по твердости электролитических осадков некоторых металлических покрытий.

Наиболее распространенным покрытием, обеспечивающим высокую поверхностную твердость, является хромовое, а также никелевое, содержащее около 7% фосфора. Значительно повышают поверхностную твердость цветных и легких металлов стеклоэмалевые пленки, но их применение ограничивается характерной для силикатов хрупкостью. Исключительно высокой твердостью обладают толстые анодные оксидные пленки на алюминии.

Твердость покрытий измеряется методом статического вдавливания алмазной пирамидки под малыми нагрузками (от 0,02 до 2 Н) или так называемым методом измерения микротвердости с помощью специального прибора – микротвердомера ПТМ-3.

Износостойкость является одной из важнейших характеристик покрытий и представляет собой свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения. Изнашивание – это процесс разрушения и отделения материала от поверхности твердого тела и (или) накопление его остаточной деформации при трении, проявляющейся в постепенном изменении размеров и (или) формы тела.

Степень износостойкости поверхностных слоев характеризуется скоростью снятия материала при непрерывном или периодическом трении в определенных условиях и зависит от физико-химических свойств трущейся пары, наличия или отсутствия абразивных частиц, особенностей рабочих или смазочных жидкостей, если они присутствуют в зоне трения.

Многочисленными исследованиями показано, что между износостойкостью и другими свойствами не существует прямой связи. Ни одна из меха-

нических характеристик, взятая в отдельности, не может служить надежным критерием для оценки износостойкости. Покрытия, имеющие близкое значение твердости, но различную структуру, часто обладают разным уровнем износостойкости, а минимальный износ не всегда соответствует наибольшей твердости покрытий.

Таблица 3

Твердость электролитических покрытий

Покрытие	Твердость по Бринелю HB, кГ/мм^2	Покрытие	Твердость по Бринелю HB, кГ/мм^2
Цинковое	40-50	Блестящее никелевое	500-550
Кадмиевое	35-50	Серебряное	60-140
Оловянное	12-13	Блестящее серебряное	100-150
Медное из кислых электролитов	60-80	Сплав серебро-сурьма	180-220
Медное из цианистых электролитов	120-150	Золотое	40-100
Никелевое из горячих электролитов	140-160	Палладиевое	250-300
Никелевое из электролитов при комнатной температуре	300-350	Родиевое	400-800
Никелевое химическое	450-500	Хромовое	700-1000

Так, износостойкость хром-ванадиевых электролитических сплавов, полученных при 70°С, значительно выше, чем осажденных при более низкой температуре, хотя их твердость ниже. Наблюдаемое несоответствие объясняется тем, что твердость, предел текучести или предел прочности характеризуют

свойства макрообъемов материала, а сопротивление изнашиванию существенно зависит от свойств микрообъемов и отдельных структурных составляющих.

Износостойкость покрытий не только не коррелирует с другими свойствами, но и является зависимой от материала контртела. Без учета этого фактора данные по сопротивлению покрытий механическому износу не представляют информативной ценности. Например, утверждение о повышенной износостойкости покрытий сплавом серебро – сурьма по сравнению с серебряными справедливо лишь по отношению к стали или никелю. В паре трения с одноименными покрытиями такого различия нет.

Уменьшить износ металлопокрытий можно легированием другими металлами. Например, сплавы серебра с палладием отличаются не только повышенной твердостью по сравнению с серебром, но и превышающей серебряные покрытия износостойкостью в 5-6 раз.

Наиболее износостойкими покрытиями среди металлических считаются хромовое, никельфосфорное, никелькобальтовое и некоторые другие. Типичными износостойкими представителями класса полимерных пленок среди лакокрасочных являются эпоксидные, полиуретановые, а из числа напыляемых пластмассовых материалов, - различные композиции на основе полиамидных смол.

Испытание покрытий на износостойкость осуществляется на приборе, обеспечивающем возвратно-поступательное движение образца. Износоустойчивость покрытия определяют по времени истирания образца до обнажения основы. При высокой износоустойчивости образца определяют потерю его массы.

Антифрикционные свойства характеризуются коэффициентом трения между данной поверхностью материала покрытия и каким-либо контртелом.

Применение покрытий, обладающих антифрикционными свойствами, особенно в различных узлах трения, имеет большое значение и обусловлено следующими причинами, в частности, стремлением к экономии дорогих и дефицитных антифрикциооных цветных металлов и сплавов типа баббитов и

бронз. Кроме того, антифрикционные покрытия незаменимы в условиях сухого трения, когда подача смазочных жидкостей к трущимся парам по тем или иным причинам невозможна. В этом случае специально подобранные покрытия (из оловянистой бронзы, из пористого хрома, из полимеров, содержащих графит) выполняют роль сухих смазок

Внутренние напряжения (ВН), возникающие при электрокристаллизации, относятся к числу наиболее важных характеристик гальванических покрытий. В большинстве случаев ВН приводят к растрескиванию, увеличению пористости, снижению защитной способности и износостойкости покрытий, а также к отслаиванию их от основы. С другой стороны, имеются сведения о повышенных твердости, блеске, износостойкости некоторых покрытий с высокими ВН.

Еще Миллс (E.I. Mills) в 1877 г. установил, что одни металлы (Ni, Fe, Cu, Ag) в процессе электролиза стремятся к сжатию, а другие (Zn, Cd) – к расширению; металлы первой группы кристаллизуются с напряжениями растяжения, а второй – с напряжениями сжатия.

При действии на кристалл внешней растягивающей нагрузки расстояние между атомами увеличивается, и равновесное расположение их в кристалле нарушается. Это приводит к нарушению равенства сил притяжения и отталкивания, характерного для притяжения и отталкивания, характерного для равновесного состояния атомов в кристаллической решетке и возникновению внутренних сил, стремящихся вернуть атомы в первоначальное положение равновесия. Величину этих сил, рассчитанную на единицу площади поперечного сечения кристалла, и называют напряжением, т.е. под *внутренними напряжениями* понимают силы, стремящиеся растянуть или сжать осадок металла.

ВН определяются большим числом факторов: они зависят от материала и предварительной обработки металла – основы, влияние которой может сказываться до толщин осадка 15-20 мкм. ВН уменьшаются с увеличением толщины осадка, за исключением малых толщин (2-5 мкм), где наблюдается их

рост. Однако в процессе роста иногда может происходить изменение знака ВН. Для многих металлов, особенно для Zn, Cd, Bi, Hd, Sn, характерно довольно быстрое снижение ВН после электролиза в результате протекания послекристаллизационных процессов. Аналогичные явления наблюдаются также для Cu и Ag, однако в течение более длительного времени (десятки суток). Послекристаллизационные процессы при повышенных температурах протекают более быстро.

Присутствие в электролите загрязнений, а также органических добавок может изменять значения ВН, что наиболее заметно сказывается при осаждении цинка, висмута, меди и менее сильно при осаждении железа и кобальта. Загрязнения обычно снижают напряжения растяжения.

С ростом плотности тока напряжения растяжения в таких металлах, как кобальт и железо, возрастают, для меди и сурьмы наблюдается переход от напряжений сжатия к напряжениям растяжения, в осадках цинка, кадмия, висмута, олова, свинца уменьшаются напряжения сжатия.

Повышение температуры вызывает уменьшение напряжений растяжения для железа, кобальта, меди, сурьмы. Характер изменения ВН в цинке, кадмии, олове, свинце, висмуте при повышении температуры может быть различным.

Кислотность электролита оказывает наиболее сильное влияние на ВН при осаждении металлов группы железа: обычно увеличение кислотности приводит к возрастанию напряжений растяжения.

В целом можно отметить, что для металлов группы железа рост поляризации и увеличение количества выделяющегося водорода приводят к возрастанию ВН растяжения. Обычно с напряжениями растяжения осаждаются железо, никель, кобальт, хром, медь. Возникновение напряжений растяжения связано со сжатием осадка в процессе электролиза. Последнее может быть обусловлено уменьшением размеров зерен при их формировании, что возможно, например, в результате выхода имеющихся в кристалле вакансий и дислокаций на границы зерен либо аннигиляции дефектов.

С напряжениями сжатия обычно осаждаются цинк, кадмий, свинец, олово.

Эти металлы относятся к группе «мягких» металлов и их зерна, следовательно, могут легко деформироваться при давлении, оказываемом друг на друга. Поэтому напряжения, возникающие в этих металлах, должны иметь меньшее значение, чем для «твердых» металлов. С другой стороны, тесное соприкосновение зерен может вызвать протекание на их границах кристаллизационных процессов, связанных с увеличением межзеренных границ, что приведет к возникновению напряжений сжатия. По-видимому, адсорбция органических или других частиц на границах зерен также будет влиять на изменение ВН. Если после формирования осадка перестройка адсорбированных частиц сопровождается уменьшением объема, то увеличиваются напряжения растяжения, если объем увеличивается – возникают напряжения сжатия. Изменение ВН можно объяснить суперпозицией напряжений растяжения и сжатия.

Кроме того, напряжения локализуются в объемах порядка нескольких элементарных ячеек и обусловлены, как правило, точечными дефектами структуры – вакансиями, межузельными или примесными атомами, вызывающими упругие деформации и искажения кристаллической решетки.

Существенное влияние на ВН оказывает водород, разряд и выделение которого происходит в процессе электролиза. Внедряясь в кристаллическую решетку металла, водород деформирует ее, вызывая значительное увеличение ВН.

Таким образом, величина и знак ВН зависят от площади межзеренных границ, т.е. от размера зерна, природы металла (в основном, от его твердости и способности к пластической деформации) и состава раствора, определяющего включение в осадок посторонних частиц – ионов, молекул ПАВ, гидроксидов, водорода и т.д.

Пористость во многом определяет коррозионную стойкость покрытий. Пористость определяется суммарным объемом всех пустот (пор) в покрытии, как связанных, так и не связанных между собой. По размерам поры под-

разделяют на микропоры (радиус <15А), макропоры (радиус >1000А) и промежуточные.

Важнейшую роль в появлении пористости в гальванопокрытиях играют следующие факторы: наличие на покрываемой поверхности непроводящих участков (оксидов, сульфидов, неметаллических включений, остатков масляных загрязнений, шлама); адсорбция образующихся на катоде пузырьков молекулярного водорода; удаление из кристаллической решетки осадка включенного в нее частично ионизированного водорода; концентрация вакансий и их миграция к поверхности роста; возникновение в осадках значительных ВН.

Характер пористости обычно изменяется с толщиной покрытия. Так, на начальных стадиях осаждения пористость определяется состоянием поверхности покрываемой основы. Эта ситуация сохраняется до определенной толщины, по достижении которой на пористость превалирующее влияние начинают оказывать особенности формирования структуры покрытия.

Для получения беспористых покрытий малой толщины необходимы такие условия электролиза, при которых формируются плотные мелкокристаллические осадки. Чем выше скорость возникновения кристаллических зародышей на основе и ниже скорость их роста, тем при меньшей толщине образуется беспористый осадок. Следует также отметить, что пористость гальванических покрытий зависит не только от размеров кристаллитов, но и плотности их упаковки.

Существенное влияние на пористость гальванопокрытий оказывают добавки в электролиты поверхностно-активных веществ. Например, добавка в электролит никелирования крезола и формальдегида повышает пористость получаемых покрытий, а дисульфанафталиновой кислоты - снижает. Рост пористости в присутствии органических добавок обусловлен их адсорбцией на поверхности катода. В результате этого, так же как и при интенсивном выделении водорода, осаждение металла на отдельных участках затруднено, что приводит к образованию пор. Напротив, уменьшение пористости при добавлении в

электролит блескообразующих или выравнивающих добавок связано, очевидно, с измельчением структуры формируемых осадков.

Поры в покрытиях могут иметь разные размер, форму и распределение по толщине. Например, в золотых покрытиях наблюдаются поры двух типов - многочисленные поры неправильной формы в очень тонких слоях (~0,1 мкм), исчезающие по мере утолщения осадка, и поры треугольной формы, большие по размеру, но присутствующие в меньшем количестве и сохраняющиеся при увеличении толщины осадка.

Наиболее простыми и распространенными методами измерения пористости электролитических покрытий являются коррозийные. Испытуемый образец для выявления пор обрабатывают специальным раствором, который, не действуя на металл покрытия, реагирует через поры с металлом основы и образует хорошо видимые продукты реакции. Обнаруженные точки коррозии подсчитывают, наблюдая их невооруженным глазом или при увеличении.

2.2. Физические свойства

Теплотехнические свойства покрытий характеризуются их теплопроводностью, теплостойкостью и жароустойчивостью.

Теплопроводность – самопроизвольный необратимый процесс переноса энергии в форме теплоты в неравномерно нагретой среде. Покрывая материалы пленками, обладающими различной теплопроводностью, можно в значительной степени влиять на условия и режим теплообмена между изделием и окружающей средой, осуществлять преимущественный отвод тепла в заданном направлении, замедлять или ускорять теплоотдачу и т. п. Особенно велики эти возможности в случае нанесения неметаллических, в частности, полимерных покрытий на металл и наоборот – металлов на полимерные и силикатные материалы. Поскольку процесс теплообмена между твердым телом и окружающей средой, наряду с атомно-молекулярным механизмом передачи

тепла, обусловлен и теплоизлучением, его кинетика связана с цветом и макрорельефом поверхности.

Эффективность применения покрытий, существенно влияющих на условия теплообмена, наглядно иллюстрируется на примере бытового термоса, в котором внутренняя поверхность стеклянного сосуда Дюара подвергается химической металлизации. Такое покрытие в несколько раз замедляет скорость теплообмена. В качестве другого примера можно привести применение металлических рукояток для управления различными механизмами, работающими в условиях низких температур. Во избежание примерзания кожи рук рукоятки покрывают полимерными пленками, устраняя тем самым неприятное свойство охлажденного металла. Здесь благоприятно сказываются теплоизоляционные свойства полимерных пленок совместно с их гидрофобностью.

Другим важным свойством покрытий является их *теплостойкость* – способность к более или менее длительной эксплуатации в условиях повышенных температур. Высокой теплостойкостью обладает большинство неорганических покрытий, полученных на основе силикатов, металлов и их окислов. Они способны длительное время выдерживать температуру до 300^{o}С, не подвергаясь при этом существенным изменениям.

Что касается многих полимерных пленок, то в таких условиях они склонны к интенсивной окислительной деструкции, приводящей к снижению их физико-механических и антикоррозионных свойств. Среди пластмассовых покровных пленок наибольшей теплостойкостью обладают некоторые виды фторопластовых покрытий. К лакокрасочным покрытиям с повышенной теплостойкостью относятся некоторые битумно - масляно-смоляные и эпоксидные пленкообразователи и особенно материалы на основе модифицированных кремнийорганических смол, устойчивые до 350^{o}С.

Следует иметь в виду, что во всех случаях, когда покрытия, особенно органические, используются в условиях повышенных температур и, тем более, в условиях резких температурных колебаний, большое внимание уделяется надежности сцепления покровных пленок с основой и оптимальному регламен-

тированию толщины покрытий. Это особенно важно, когда температурные коэффициенты расширения основы значительно отличаются от таковых для покрытий, поскольку усилия, возникающие при нагреве на границе раздела между основой и покрытием, стремятся нарушить адгезионную связь. При этом, чем толще покрытие, тем больше при прочих равных условиях вероятность нарушения сцепления.

Характеризуя теплостойкость полимерных покрытий, следует отметить некоторые особенности, касающиеся их морозоустойчивости вплоть до температуры –60°С. При низких температурах эластичность многих полимерных пленок уменьшается, что приводит к появлению хрупкости и непрочности покрытий. Для любых лакокрасочных материалов сохранение эластичности в условиях минусовых температур в большей или меньшей степени достигается введением в пленкообразующую основу морозостойких пластификаторов. Наиболее морозостойкими считаются покровные пленки на основе стопроцентных фенольных, полиуретановых и эфироцеллюлозных пленкообразующих материалов.

Жаростойкость (окалиностойкость) – способность материала противостоять химическому разрушению поверхности на воздухе или в газовых средах в процессе эксплуатации при температурах выше 550°С (вплоть до 1000°С) без нагрузки или в слабонагруженном состоянии. Наиболее интенсивное разрушение материалов в первую очередь происходит на поверхности нагретых изделий, находящихся в непосредственном контакте с коррозионной средой.

С целью экономии дорогих и дефицитных жаростойких сплавов в ряде случаев оказывается целесообразным использование обычных металлов с последующей защитой их специальными жароустойчивыми покрытиями. Такие покрытия, естественно, относятся исключительно к классу неорганических и могут иметь как металлическую, так и неметаллическую природу.

К металлическим покрытиям, значительно повышающим жаростойкость сталей, относятся хромовые и алюминиевые, которые чаще всего нано-

сятся на детали термодиффузионным способом. Для защиты от газовой коррозии при относительно невысоких температурах порядка 600-700°С иногда применяют сравнительно тонкие покрытия хрома и никеля, наносимые путем электролиза из водных растворов.

Неметаллические покрытия могут быть получены на основе некоторых стеклоэмалей с повышенным содержанием тугоплавких окислов таких металлов, как хром, титан, алюминий и др. Эти покрытия наносятся напылением с последующим оплавлением стеклоэмали и способны выдерживать температуры порядка 1100-1200°С.

Наиболее высокую жаростойкость обеспечивают покрытия на основе тугоплавких карбидов, нитридов, боридов и силицидов металлов, выдерживающие температуру до 2000°С. Они получаются при высоких температурах как из твердой, так и из газообразной фаз, содержащих реакционноспособные соединения углерода, бора и других элементов, в условиях непосредственного контакта этих соединений с покрываемыми поверхностями.

В последнее время весьма перспективными для повышения жароустойчивости поверхности металлов стали так называемые металлокерамические покрытия – керметы. Они образуются при введении в окислы или другие тугоплавкие соединения мелкодисперсных металлических порошков. Керметы дают возможность в широких пределах варьировать свойства покрытий, в частности, улучшать их теплопроводность, пластичность и ряд других свойств. Получение металлокерамических покрытий осуществляется методом газоплазменного напыления.

Определение жаростойкости материалов проводят тремя методами: весовым по изменению массы образца; непосредственным измерением глубины коррозии; комбинированным – сочетанием весового метода или метода непосредственного измерения образца с учетом толщины подоксидного слоя, обедненного легирующими элементами, или глубины локальной коррозии.

Электротехнические свойства покрытий. Электрическая проводимость и переходное (контактное) сопротивление являются основными элек-

трическими характеристиками гальванопокрытий. Значения ***электрической проводимости*** электроосажденных покрытий в большей или меньшей степени отклоняются от табличных данных, приводимых для материалов металлургического происхождения. Эти отклонения обусловлены рядом факторов: повышенными дисперсностью и дефектностью структуры покрытий; особенностью их фазового строения; присутствием в осадках специфических загрязнений в виде гидроксидов, сульфидов, частиц органической природы; включением в осадки атомов примесных компонентов и др.

Электролитические сплавы имеют более низкую электрическую проводимость, чем металлы. Причины этого различны и зависят от их фазового состава. При формировании на катоде сплавов – однофазных твердых растворов – атомы растворенного компонента искажают кристаллическую решетку основного металла, что приводит к дополнительному рассеянию электронов проводимости и изменению электронной структуры покрытий. Так, легирование медных гальванопокрытий серебром (до 2-3%) понижает их электропроводность почти на 25%, а включение в серебряные покрытия 10% меди уменьшает электропроводность последних на 30%.

Электропроводность двухфазных сплавов в большинстве случаев также ниже, чем у чистых металлов. Это связано с тем, что двухфазные осадки характеризуются мелкодисперсной структурой и соответственно имеют повышенную протяженность межзеренных границ. Межзеренное пространство обладает более высоким сопротивлением по сравнению с объемом зерен, поэтому в мелкокристаллических покрытиях движение электронов затруднено в большей степени, чем в крупнокристаллических осадках. Например, электролитические латуни, получаемые из цианидных растворов и кристаллизующиеся с мелкодисперсной структурой, имеют электрическую проводимость в 2-5 раз ниже по сравнению с осадками меди.

Удельное сопротивление, как и твердость, также является «структурочувствительным» свойством электролитических осадков металлов. По абсолютному значению удельное сопротивление несколько больше, чем соответст-

вующих металлургических. Изменение сопротивления можно объяснить различной величиной зерна вследствие различия в способах получения: при электроосаждении размер кристаллов металла получается значительно меньше, чем при кристаллизации его из расплавленного состояния. Кроме того, межкристаллитное пространство обладает обычно большим сопротивлением, чем сам кристалл, поэтому электроны при своем прохождении должны преодолевать значительно больше таких участков в том случае, если структура осадка мелкокристаллическая.

Переходное сопротивление возникает в зонах сопряжения электрических контактов и определяется как сумма сопротивления собственно покрытия и сопротивления поверхностной пленки.

Наиболее широкое применение из числа электропроводных покрытий находят медные и серебряные; наряду с ними используются золотые, родиевые и палладиевые. В большинстве случаев нанесение этих металлопокрытий осуществляется химическим и электрохимическим способами или же их последовательной комбинацией.

В ряде случаев может возникнуть необходимость в создании электропроводящих свойств в полимерных пленках, что достигается наполнением их токопроводящими пигментами, которые в покровной пленке должны контактировать друг с другом и с металлом основы. Наиболее распространенным пигментом, применяемым для этой цели, является цинковая пыль, которая одновременно с электропроводностью обеспечивает высокую антикоррозионность покрытия.

Наряду с необходимостью придания поверхностям токопроводящих свойств с различным коэффициентом электропроводности часто возникает потребность решать обратную задачу – обеспечивать более или менее высокими диэлектрическими свойствами поверхности различных проводников первого рода. Это достигается нанесением на металлы полимерных или стеклоэмалевых покрытий, диэлектрические свойства которых определяются природой пленкообразователя и пигментов.

С развитием вычислительной техники и микроэлектроники заметно возрос интерес к получению тонких электролитических покрытий (до 1 мкм), обладающих особыми *магнитными свойствами* с вариацией последних в широком диапазоне. В зависимости от магнитных характеристик и области применения ферромагнитные пленки делят на магнитомягкие (с коэрцитивной силой до 1000 А/м) и магнитожесткие (коэрцитивная сила более 1000 А/м). В большинстве случаев ферромагнитные покрытия получаются на основе металлов восьмой группы периодической системы элементов – железа, никеля и кобальта и являются сплавами этих металлов, в ряде случаев легированными фосфором, молибденом, кремнием и др.

Светотехнические (оптические) свойства покровных пленок характеризуются *отражательной* или *светопоглощающей способностью, светостойкостью* и *люминесцентностью* при воздействии на них лучистой энергии.

Широкое применение в качестве покрытий, обеспечивающих необходимую ***отражательную способность*** поверхности различных материалов, нашли серебряные, хромовые и алюминиевые пленки. Из них наибольшим коэффициентом отражения обладают серебряные покрытия. Однако их склонность к потускнению в условиях длительной эксплуатации и сравнительно высокая стоимость обусловили постепенное вытеснение серебра алюминием и хромом.

В случае прозрачных материалов типа стекла, полистирола покрытие чаще всего наносится на тыльную поверхность изделия. В случае же непрозрачных материалов – металлов, керамики и большинства пластмасс – эта пленка наносится на лицевую поверхность. Металлы, применяемые для зеркальных покрытий, могут быть нанесены на поверхность химическим и электрохимическим способом, а также испарением в вакууме. Последний способ обладает рядом технико-экономических преимуществ, а для алюминиевых покрытий является единственно возможным. Естественно, что поверхность основы, на которую наносится рефлексное металлическое покрытие, должна быть предельно гладкой.

Поверхность многих деталей, главным образом, оптических приборов должна обладать способностью максимального ***светопоглощения***. Для этой цели применяются глубоко матовые черные покровные пленки. На металлах их можно получить нанесением оксидных, лакокрасочных и некоторых специальных черных металлопокрытий, например, черного хрома и никеля. Все черные покрытия, применяющиеся для светопоглощения, должны обладать микрофактурой, обеспечивающей диффузное отражение непоглощенной части падающего света, что исключает возможность образования бликов. С этой целью поверхностям основы, особенно перед нанесением оксидных и металлических черных пленок, путем специальной обработки придается микрошероховатость.

Важной светотехнической характеристикой покрытий является их ***светостойкость***, которая приобретает особое значение для поверхностей различных элементов конструкций, подверженных в процессе эксплуатации интенсивному облучению. Большинство неорганических покрытий являются достаточно устойчивыми при длительном воздействии на них естественных и искусственных источников лучистой энергии. В покровных пленках, полученных на основе органических полимерных материалов, протекают сложные фотохимические процессы, приводящие к более или менее быстрому разрушению покрытий (т.н. старение). Влияние солнечной или искусственной радиации на органические покрытия может проявляться как в ухудшении физико-химических свойств пленки, так и в изменении ее цвета.

Ценным свойством некоторых специальных полимерных покрытий является их ***люминесцентность***, т.е. способность к холодному свечению. Люминофоры – вещества, способные преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение, - по длительности люминесценции условно подразделяются на флуоресцирующие (кратковременного свечения) и фосфоресцирующие (длительного свечения).

Флуоресцирующие люминофоры содержат специальные органические красители, обладающие большой яркостью свечения при облучении их ультрафиолетовыми лучами. Фосфоресцирующие светящиеся пленки бывают двух

видов: постоянного действия, содержащие радиоактивные вещества и не требующие для своего свечения внешнего источника световой энергии, и временного действия, содержащие сульфиды цинка, кадмия и других металлов с небольшими добавками активаторов в виде солей меди и серебра. Последние для самосвечения должны предварительно облучаться дневным светом.

Наилучшими связующими для различных пигментов с люминофорными свойствами являются лаки на основе акриловых смол, обладающие высокой прозрачностью и устойчивостью в эксплуатации.

2.3. Физико-химические свойства

Часто существенными эксплуатационными и технологическими характеристиками покрытий являются их *смачиваемость* и *сорбционность*, непосредственно зависящие от их микроструктуры и связанной с ней поверхностной энергией.

Смачиваемость твердых материалов и изготовленных из них покрытий различными жидкостями характеризуется степенью лиофильности или лиофобности поверхности и определяется по краевым углам смачивания. На поверхностях, обладающих хорошим смачиванием, капля жидкости растекается, в то время, как при плохом смачивании наблюдается тенденция к образованию минимальной поверхности контакта между жидкостью и твердым телом, а форма капли в пределе стремится к шару.

В реальных условиях эксплуатации интерес представляют прежде всего гидрофильные или гидрофобные свойства покрытий, т.е. способность их смачиваться или не смачиваться водой или водными растворами. Как правило, все органические покрытия гидрофобны, в отличие от неорганических, которые в подавляющем большинстве обладают хорошей гидрофильностью.

При прочих равных условиях гидрофобизированная поверхность металлов и других гидрофильных материалов оказывается более коррозионностойкой в условиях влажной атмосферы, так как на ней затруднена конденса-

ция влаги, наличие которой является одним из необходимых условий развития процесса электрохимической коррозии.

Способность к смачиваемости приобретает особое значение при наличии в покрытии сквозных пор и может способствовать или препятствовать капиллярным силам, облегчая или затрудняя проникновение коррозионного агента к материалу основы. Поэтому заполнение пор и вообще обработка различных гидрофильных покрытий с целью получения на них тонких гидрофобных пленок способствует улучшению антикоррозионных свойств этих покрытий. Кроме того, гидрофобные покрытия меньше подвергаются загрязнению в процессе эксплуатации, чем гидрофильные.

Сорбционная способность – способность покрытий активно поглощать и удерживать различные вещества: красители, смазки, светочувствительные составы и т.п. Наиболее разностороннее применение находят исключительно высокие сорбционные свойства окисных пленок на алюминии, полученных способом анодного оксидирования этого металла. Поверхность анодированного алюминия адсорбционно окрашивается различными светопрочными органическими и минеральными красителями в широкой гамме цветов. Пористые хромовые красители активно поглощают и удерживают смазочные вещества, что обеспечивает высокие антифрикционные свойства трущихся поверхностей. Отлично пропитываются маслами и гидрофобизирующими составами оксидные и фосфатные пленки, полученные на различных металлах, в результате чего значительно улучшаются антикоррозионные свойства этих конверсионных покрытий.

Большинство бесцветных лаковых пленок, полученных на основе многих пленкообразователей, хорошо поддаются адсорбционной окраске в водных растворах красителей, что исключает необходимость введения красителей в исходный лакокрасочный материал и обеспечивает более высокую равномерность и интенсивность окраски.

2.4. Санитарно-гигиенические свойства

С основными функциональными свойствами покрытий тесно связаны санитарно-гигиенические требования к ним, которые необходимо иметь в виду при выборе отделки изделий. Эти требования непосредственно вытекают из условий эксплуатации изделий и определяются некоторыми биохимическими и физическими особенностями покровных пленок.

К биохимическим характеристикам относятся данные о влиянии материала покрытий на человеческий организм при условии их контакта с продуктами питания или непосредственно с полостью рта, пищеварительным трактом, кровеносной системой и другими чувствительными к инфекционно-токсическим влияниям органами. Классическими примерами покрытий, рассматриваемых с этой точки зрения, являются покрытия медицинского оборудования и инструмента, пищевой тары и посуды, столовых приборов, а также некоторых видов игрушек для маленьких детей. Среди обширного ассортимента полимерных лакокрасочных покрытий

К неорганическим покрытиям, которые можно применять для изготовления перечисленных и для других аналогичных изделий, относятся покрытия хромом, оловом, благородными металлами и стеклоэмалевые покрытия, не содержащие соединений свинца, сурьмы, мышьяка, цинка, меди, кадмия и бария. Безвредными для человеческого организма являются оксидные и эматалевые пленки на алюминии. Среди обширного ассортимента полимерных и лакокрасочных покрытий к числу инертных по отношению к организму человека относятся лишь немногие. Наиболее широкое применение, в частности, для изготовления предметов, так или иначе соприкасающихся с пищевыми продуктами, находят полимерные покрытия на основе некоторых марок полиэтилена высокого и низкого давления, покрытия на основе эпоксидных смол и др.

Наряду с биохимическими свойствами для санитарно-гигиенической характеристики покрытий большое значение имеют их физические свойства. К ним в первую очередь относятся степень шероховатости покровных пленок, их

лиофильность или лиофобность, а также компактность и эластичность, исключающие отделение мелких частиц материала покрытия.

Очевидно, например, что чистоту покрытий в процессе эксплуатации изделий легче сохранить в случае применения гладких фактур с максимальной лиофобностью, в то время, как с рельефных шероховатых покрытий трудно удалять пыль и различные загрязнения. Это, однако, не означает, что применение покрытий с макрорельефом должно быть исключено, но, выбирая их, необходимо тщательно учитывать особенности работы изделий и эксплуатационной среды. Хрупкость покрытия, особенно при недостаточном его сцеплении с основой, может оказаться причиной попадания частиц покровной пленки в пищу и человеческий организм. Поэтому надежность сцепления, компактность, эластичность и беспористость, наряду с химической инертностью, являются непременным условием для покрытий, имеющих непосредственный контакт с пищей и человеческим организмом.

2.5. Эксплуатационные характеристики

Существенными эксплуатационными характеристиками являются *адгезионная прочность, износостойкость, жароустойчивость.*

Непременным условием доброкачественности защитных, защитно-декоративных и специальных покрытий является надежность их сцепления с основой, т.е. ***адгезионная прочность***. Сила сцепления, возникающая на границе между материалом и покрытием прежде всего определяется физико-химической природой данной конкретной пары. В принципе, сцепление покрытия и основы обусловливается межатомными силами, поэтому степень чистоты и однородности покрываемой поверхности имеет решающее значение. Под чистотой и однородностью подразумевается отсутствие на поверхности различных включений и загрязнений минерального или органического происхождения, которые могут препятствовать возникновению контакта между материалом основы и покрытием. Чем больше отношение истинной поверхности

этого контакта к геометрической, тем надежнее сцепление. Поэтому, когда физико-химическое сродство между покрытием и основой недостаточно, сцепление можно повысить за счет создания шероховатой поверхности. Очевидно, что надежность сцепления покрытия с основой в значительной мере определяется правильным выбором способов подготовки поверхности и тщательностью их выполнения. Процесс подготовки поверхности деталей перед нанесением покрытий состоит из механической и химической и/или электрохимической обработки, причем первая не всегда является обязательной.

Однако на адгезионную прочность влияет не только предварительная подготовка поверхности основы, но и структурные характеристики контактирующих металлов. Получение прочносцепляемых покрытий наиболее вероятно, когда кристаллическая структура покрываемого и осаждаемого металлов идентична, а параметры решеток отличаются не более чем на 12%. В качестве примера можно привести осадки меди на латуни, олова на меди, хрома на электроосажденном никеле и т. п. В то же время существуют системы, в которых контактирующие металлы имеют разную структуру, но осажденные покрытия характеризуются высокой адгезионной прочностью, например, цинк на стали. Следовательно, сходство структуры основы и покрытия не является единственным и обязательным условием получения прочно сцепленных покрытий.

Значительно важнее, очевидно, способность компонентов основы и покрытия к взаимной диффузии и образованию твердых растворов. На эффективность протекания диффузионных процессов существенно влияет характер тонкой структуры осадка и основы, и, прежде всего, концентрация вакансий, поскольку содержание в контактирующих материалах избыточной концентрации вакансий обусловливает повышение коэффициентов диффузии на 1-2 порядка по сравнению с термодинамически равновесным состоянием.

Чаще всего применяют качественные методы определения прочности сцепления, основанные на различии физико-механических свойств покрытий и основы. Большей частью они основаны на сильной деформации образца, про-

исходящей с разрушением покрытия. Для контроля допускается применять оборудование и приспособления различных типов – полировальные и крацевальные круги, щетки, тиски, муфельные печи и т.д.

Количественные методы определения прочности сцепления основаны в большей или меньшей степени на определении силы, необходимой для отрыва покрытия от его основания или для его срезывания. Количественные методы измерения по сравнению с качественными имеют преимущества, так как дают абсолютные величины.

2.6. Технологические свойства

Одними из основных технологических свойств покрытий являются *обрабатываемость, шероховатость и блеск, паяемость*.

Механическую обработку применяют для получения установленной техническими условиями необходимой точности размеров, формы и взаимного расположения поверхностей, снижения шероховатости или изменения внешнего вида. Большинство защитных и функциональных покрытий не подвергают после электроосаждения механической обработке, поскольку геометрические параметры их поверхности удовлетворяют условиям эксплуатации. Исключения составляют покрытия, применяемые для восстановления деталей машин, повышения износостойкости мерительного и режущего инструмента, некоторые декоративные покрытия. Обрабатываемость гальванических покрытий имеет специфические особенности, обусловленные тем, что структура и свойства электроосажденных металлов и сплавов отличаются от аналогичных металлургических материалов.

Например, известно, что электроосажденные железные покрытия характеризуются большими растягивающими ВН, повышенной твердостью, дисперсностью и дефектностью кристаллической структуры, включением в осадок примесных компонентов. Эти факторы в значительной степени определяют характер стружкообразования, шероховатость обработанной поверхности, износ

режущего инструмента. Для механической обработки железных покрытий наиболее часто применяют точение и шлифование при специально подобранных режимах – высоких скоростях резания, минимальных подачах и малых припусках, определенной зернистости абразивного материала и твердости абразивного круга.

Для декоративного полирования применяются эластичные круги с использованием полировальных паст или абразивных зерен, смешанных со смазкой. В зоне полирования одновременно происходят процессы тонкого резания, пластического деформирования и химического воздействия активных веществ, входящих в состав паст. Качество и свойства поверхности зависят от того, какой из указанных процессов преобладает. Так, обработка защитно-декоративных покрытий хрома на повышенных окружных скоростях полировального круга сопровождается срезанием до 20% толщины слоя. Для уменьшения потерь при полировании покрытий благородных металлов и их сплавов рекомендуется вести процесс ступенчато. Например, при обработке серебряных покрытий предварительное полирование можно проводить байковым кругом, слегка смоченным керосином, когда превалирует процесс пластического деформирования. После этого, для достижения зеркального блеска используется другой круг с нанесенной крокусной или кизельгуровой пастой. Золотые покрытия полируются кругами из наиболее мягких материалов со специально приготовленными пастами.

Шероховатость является одной из основных геометрических характеристик поверхности и оказывает существенное влияние на внешний вид покрытий, их износостойкость, стойкость против коррозии и др. Иными словами, качество поверхности определяется ее шероховатостью, а также волнистостью. Микрогеометрическая площадь поверхности, обработанная наждачной бумагой, примерно в 16 раз, а полированная в 10-13 раз больше этой же площади в обычном геометрическом измерении.

Шероховатость - это совокупность неровностей с относительно малыми шагами, выделенная в пределах базовой длины. Установлено шесть парамет-

ров шероховатости: R_Z – высота неровностей по десяти точкам; R_a – среднее арифметическое отклонение профиля; R_{max} – наибольшая высота неровностей профиля; S_m – средний шаг неровностей профиля; S – средний шаг местных выступов профиля; t_p- относительная опорная длина профиля. Шероховатость поверхности оценивают и нормируют одним или несколькими из этих параметров.

Шероховатость поверхности контролируют либо качественно - сравнением с эталонными образцами, либо количественно – определением значений параметров шероховатости с помощью специальных приборов. Инструментальные методы точнее и объективнее и поэтому получили наибольшее распространение. Существуют различные типы щуповых профилометров и профилографов, в том числе приборов с электромеханическими преобразователями. Колебания игольчатого щупа после оптического увеличения или электронного усиления являются мерой шероховатости.

Волнистость – совокупность периодически повторяющихся неровностей на поверхности, которые образуются прежде всего в связи с колебаниями или относительными колебательными движениями в системе станок – инструмент – изделие.. К волнистости обычно относятся периодические неровности, у которых отношение шага к высоте больше 40.

Блеск поверхности обусловлен тем, что падающий на поверхность свет не рассеивается равномерно по всем направлениям, как в случае матовых поверхностей, а отражается от поверхности по закону геометрической оптики (угол отражения равен углу падения). Чем меньше света рассеивает поверхность и чем больше его отражение, тем более блестящей она является.

Характерный блеск металлических покрытий обусловливают свободные электроны атомов металлов. Свет поглощается поверхностью металла, и его электроны начинают испускать свои, вторичные, волны излучения, которые воспринимаются зрительными рецепторами как металлический блеск. Наиболее высокой отражающей способностью обладают такие металлы, как серебро, медь, ртуть.

Зеркально отраженный свет при измерении улавливается либо оптическим прибором – фотометром (фотометрический метод), либо фотоэлектрическим прибором – фотоэлементом (фотоэлектрический метод). Измерение степени блеска поверхности блескомером связано с тем, что четкость отображенного в блестящей поверхности образца предмета (черные цифры на белой бумаге) тем меньше, чем больше расстояние между ними.

Паяемость - это способность материалов образовывать паяные соединения с требуемой прочностью, электропроводностью, герметичностью. За рубежом паяемость определяют более узко – как способность припоя к смачиванию основного материала во время пайки. В любом случае смачивание является основным признаком. В последнее время для покрытий деталей под пайку вместо дорогих и дефицитных металлов используют электролитические сплавы олова с другими элементами (свинец, висмут, цинк, кадмий, медь, никель). Поскольку свойства электролитических сплавов олова изменяются со временем, одной из важнейших функциональных характеристик таких покрытий является срок сохранения паяемости.

Потеря способности к пайке при старении оловянных покрытий происходит вследствие быстрого окисления поверхности. Легирование оловянных покрытий позволяет снизить скорость окисления и существенно улучшать пайку после длительного хранения. Например, у покрытий оловом, теряющих паяемость через 5-7 дней, поверхностное содержание кислорода увеличивается за 6 месяцев в 3 раза, а покрытий, легированных висмутом – в 1,5-2 раза. Причем последние при толщине 9-12 мкм сохраняют способность к пайке 6-12 месяцев. Это дает основание считать, что атомы легирующего компонента на поверхности покрытий затрудняют образование оксидных пленок.

Кроме того, потеря способности к пайке иногда связана с образованием интерметаллических соединений в результате взаимной диффузии компонентов покрытия и основы. В этом случае на срок сохранения паяемости влияет скорость роста интерметаллидов, которая, в свою очередь, зависит от характера структуры получаемых слоев. Например, при формировании в осадках

сплава олово – висмут ярко выраженной текстуры, характерной для оплавленных покрытий, существенно затрудняется рост интерметаллидов в покрытиях и соответственно увеличивается срок сохранения паяемости.

Способность покрытий к пайке изменяется в зависимости от условий их нанесения, химического состава и кристаллической структуры. Электролитические осадки сплава олово – цинк с содержанием 20% цинка сохраняют способность к пайке в течение 10 месяцев, в то время, как покрытия такого же состава, нанесенные методом горячего лужения, 10-15 суток. Увеличение времени сохранения способности к пайке объясняется особенностями структуры гальванопокрытий. Структура сплавов, полученных металлургическим способом, очень неоднородна и характеризуется наличием крупных дендритных зерен цинка, пронизывающих все покрытие по толщине. Гальванопокрытия, содержащие 20% цинка, представляют собой механическую смесь кристаллов олова и цинка, но их размеры во много раз меньше, чем в сплаве, полученном кристаллизацией из жидкого состояния. В гальванопокрытиях мелкодисперсные включения цинка (менее 1 мкм) преимущественно располагаются на стыках более крупных кристаллов олова (около 10 мкм), отделяя их друг от друга, при этом цинковые включения, как правило, не имеют непосредственного контакта между собой. Последняя особенность служит главной причиной длительного сохранения способности к пайке у электролитических осадков.

Цинк как более электроотрицательный компонент окисляется на воздухе в первую очередь, предотвращая окисление олова. В сплавах, полученных металлургическим способом, процесс окисления сплошных дендритов цинка происходит сравнительно быстро. Из-за окружения зерен олова порошкообразными продуктами коррозии цинка у сплава исчезает способность к пайке. В гальванопокрытиях мелкодисперсные включения цинка разделены прослойками олова, которые затрудняют окисление цинка. По мере старения сплава защитные функции выполняются включениями цинка, расположенными в более

глубоких слоях покрытия. Процесс окисления электролитического сплава замедляется, время сохранения способности покрытия к пайке увеличивается.

2.7. Декоративные свойства покрытий

Информативность внешнего вида покрытий – это воспроизведение естественных цветовых и фактурных композиций (строение и окраска животных и растений, узоры минералов, неповторимый рисунок мороза на стекле и т.п.), а также абстрактных декоративных эффектов, не вызывающих непосредственных ассоциаций с цветом и фактурой естественных материалов.

Цвет – это свойство поверхностей вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом и интенсивностью отражаемого или испускаемого ими видимого излучения. В видимой части солнечного спектра, суммарно воспринимаемой как белый свет, принято различать семь типичных излучений, каждое из которых характеризуется определенным цветом и интервалом длин волн в нанометрах (1 нм = 10^{-9} м):

Спектральный цвет	*Интервал длин волн, нм*
Фиолетовый	380-450
Синий	450-480
Голубой	480-510
Зеленый	510-550
Желтый	550-585
Оранжевый	585-620
Красный	620-770

Каждому цветному излучению в спектре соответствует другое цветное излучение, которое при смешении в определенном соотношении с первым, образует неокрашенное в спектральные цвета излучение. Такие пары спектральных излучений называются дополнительными или взаимодополнительными.

Все существующие в природе цвета делятся на хроматические и ахроматические. К хроматическим относятся цвета видимой части спектра. Ахро-

матическими являются белый, черный и все нейтральные серые, которые образуются в результате смешения двух первых.

Поскольку цвет отражает в сознании субъекта объективные свойства поступающей в глаз лучистой энергии, существуют два критерия оценки цвета – физический и психологический. Физическая оценка цвета осуществляется путем количественного измерения его яркости, чистоты и доминирующей длины волны, т.е. измерив эти характеристики, можно строго и однозначно определить данный цвет.

Яркость характеризуется силой света, излучаемого с единицы поверхности. *Чистота* цвета определяется как отношение величины яркости монохроматического излучения к суммарной яркости монохроматического и белого излучений, необходимых для воспроизведения данного цвета. При этом чистота спектральных цветов принята за единицу. *Доминирующая длина волны* выражается в нанометрах и определяет оттенок цвета, близкий к спектральному с данной волновой характеристикой.

К психологическим характеристикам относят светлоту, насыщенность и цветовой фон. Совокупность насыщенности и цветового фона обозначается термином *цветность*, а насыщенности и светлоты – термином *интенсивность*.

Эргономический фактор включает в себя психологическое и физиологическое воздействие цвета. Первое из них прежде всего связано с понятием теплых и холодных цветов. Оно возникает в результате психологических ассоциаций с различными веществами и явлениями природы.

Цвета красно-желтой части спектра называются теплыми. Они связываются с представлениями человека о цвете раскаленных тел, огня, крови и т.п. Помимо ощущения тепла они оказывают на человека возбуждающее действие, повышают мышечную активность. Однако длительное восприятие ярких, с высокой насыщенностью цветов красно-желтой части спектра отрицательно влияет на организм, сменяя возбуждение утомлением (это физиологическая составляющая).

К холодным цветам относятся сине-голубые и голубовато-зеленые, напоминающие о цвете воды, воздуха, металла, льда. Они вызывают ощущение свежести и чистоты, частично компенсируя утомление, возникающее при температуре воздуха, превышающей обычные нормы. В окружении этих тонов легче переносится отсутствие дневного света или запыленность воздуха. Кроме того, холодные цвета снижают напряжение зрения в процессе ночной работы или чтения.

Все покровные пленки по природе и особенностям их окраски можно представить в виде двух групп.

К первой относятся покрытия, цвет которых обусловлен собственной окраской пленкообразующей основы или технологией ее нанесения. Они характеризуются хорошей воспроизводимостью их цветовых параметров и высокой, не изменяющейся во времени, светостойкостью.

Типичными представителями этой группы являются все металлические и большинство оксидных пленок. Нейтральные белесые и светло-серые цвета имеют покрытия из олова, кадмия, серебра и платины. Теплые сероватые цвета с желтоватым или розовым оттенком соответственно характерны для покрытий никелем и его сплавом с оловом. Холодные с голубоватым отливом, серовато-белесые цвета дают покрытия цинком, хромом, сурьмой. Гамму розовых и золотистых цветов образуют металлопокрытия на основе меди и золота. Черные цвета с различными оттенками могут быть получены при химическом и электрохимическом оксидировании стали, меди, цинка, сплавов, а также при никелировании и хромировании в некоторых электролитах сложного состава.

Вторая группа объединяет покровные пленки, образованные на основе прозрачных и бесцветных пленкообразователей, их окраска может быть получена за счет введения красящих веществ минерального и органического происхождения. Это стеклоэмалевые и полимерные покрытия, а также оксидные на алюминии и его сплавах. Все красящие вещества, вводимые в пленкообразующую основу, делятся на пигменты и красители. Красящие вещества, растворяющиеся в пленкообразователе, называют *красителями*, а нерастворяющиеся

– *пигментами*. Окрашенные пигментами пленкообразующие материалы представляют собой суспензии мельчайших цветных частиц в пленкообразователе. Пленкообразующие материалы, окрашенные красителями, являются в отличие от пигментных суспензий растворами.

Если показатель оптического преломления пигмента, находящегося в пленке, равен показателю преломления пленкообразователя, то пигмент кажется в пленке прозрачным. Такие пигменты называются *лессирующими*, в отличие от кроющих, показатель преломления которых больше, чем связывающего их пленкообразователя. Эффект лессирования может быть использован в декоративных целях при желании сохранить фактуру основы.

Фактура (от лат. factura) – характер поверхности, является наряду с цветом важной характеристикой ее декоративных свойств. Фактура материалов и покрытий может быть блестящей или матовой, гладкой или шероховатой, монотонной или текстурированной, т.е. отражает материальные, осязательные свойства поверхности.

Причем эстетическое восприятие фактуры, степень ее выразительности находится в тесной связи с цветовым тоном поверхности и степенью его насыщенности. Например, при одинаковых фотометрических данных о блеске черная эмаль воспринимается как более глянцевая, чем белая.

В современном промышленном дизайне фактура поверхности изделий определяется способом ее обработки и является одним из средств художественной выразительности. Существуют три показателя ее определения – блеск, степень шероховатости и рисунок, который может быть получен механическим, химическим и электрохимическим способами. При механическом способе обработки можно получить различные варианты рисунка, пользуясь лишь одним инструментом и меняя характер его движения по поверхности, силу давления и т.д. Более широкие возможности у химического и электрохимического методов травления, посредством которых можно получить рисунки различной конфигурации и толщины.

Другие два параметра фактуры поверхности – блеск и шероховатость, как правило, взаимозависимы. Создавая определенные условия, можно получить очень гладкую, но, вместе с тем, глубоко матовую поверхность и наоборот, шероховатую, обладающую сравнительно высокой степенью блеска. Примерами могут служить молочный хром на полированной поверхности стали и блестящий никель, осажденный на опескоструенный металл.

Зачастую стоит задача получения не блестящих, а матовых поверхностей. Одним из способов регулируемого понижения блеска поверхности может быть ее механическая обработка различными абразивными материалами. Аналогичного результата можно добиться, матируя поверхность химическим или электрохимическим способами. Обычно подобным образом обрабатывают материалы, не имеющие гальванических покрытий. Однако, с понижением блеска увеличивается шероховатость поверхности и поддержание стабильного качества при обработке больших серий изделий является весьма проблематичным.

Методы получения матированных поверхностей путем нанесения специальных гальванических покрытий развиваются в нескольких направлениях. Одно из них – получение покрытий типа «никель-сатин», являющихся разновидностью композиционных покрытий. Размер частиц, находящихся в виде суспензий в электролите полублестящего никелирования, может колебаться в пределах 0,02-0,4 мкм. Процесс электроосаждения проходит при активном механическом или воздушном перемешивании электролита для поддержания частиц во взвешенном состоянии. Стабильность состава подобных покрытий зависит от устойчивости состава дисперсной фазы, которая, в свою очередь, зависит не только от интенсивности и равномерности перемешивания, но и от наличия в электролите посторонних механических примесей.

Другое направление – получение так называемых «велюровых» покрытий. В отличие от применения твердой гетерогенной фазы, для формирования покрытий с пониженным коэффициентом отражения предлагается электролит, содержащий стабилизированную эмульсию. В качестве добавок, образующих в электролите тонкодисперсные эмульсии, используются высокомолекулярные

соединения – полиэтиленполипропиленоксиды, полиэтиленполиметилсилоксаны, силоксанполиэфиры и т.д. Эмульсии «совершают» в электролите броуновское движение, «подходят» к катоду, блокируют его отдельные участки, тем самым препятствуя осаждению никеля. После отрыва капелек эмульсии на катоде остаются микроуглубления, диаметр и глубина которых соответствует размеру капель. В осаждаемых покрытиях диффузионное рассеяние светового потока достигается не за счет образования микровыступов, как в покрытиях «никель-сатин», а за счет микроуглублений.

Величина шероховатости поверхности осадка может меняться не только от природы дисперсной фазы, но и от ее концентрации. При этом частицы эмульсий могут возрастать до таких размеров, при которых резко ухудшается качество покрытия – оно становится пористым и шероховатым. Для поддержания эмульсий в стабильном состоянии в электролит добавляют эмульгатор – вещество, способное сократить резкий переход от одной несмешивающейся жидкости к другой. В отличие от электролитов типа «сатин-никель», электролиты с эмульсионными частицами можно фильтровать, так как эмульсии обладают свойством при охлаждении переходить в истинные растворы.

Покрытия типа «жемчуг» - одна из разновидностей матовых покрытий, отличающаяся низкой шероховатостью (R_a=0,01-0,3 мкм) и коэффициентом отражения света от 77 до 3%. Их суть состоит в том, что на предварительно подготовленную поверхность осаждается фактурообразующий слой меди из сульфатного электролита со специальными добавками. В состав покрытий такого типа, с регулируемым коэффициентом светового потока, включаются микросферы различного диаметра, заменяющие по своему назначению твердую или жидкую фазы в процессах «сатин-никель» и «велюр-никель». Меняя верхний слой покрывающего металла, можно получить «жемчужные» покрытия широкой цветовой гаммы (хром блестящий –голубой «жемчуг», никель полублестящий – желтый «жемчуг», хром из электролитов трехвалентных солей – серый «жемчуг» и т.д.).

Таким образом, можно характеризовать фактуру как свойство поверхности, определяемое совокупностью микро- и макрорельефов основы или покровной пленки данной цветности.

Макрорельефом принято называть шероховатость, образованную равномерно распределенными на поверхности выступами и впадинами, которые легко ощущаются органолептически и могут быть количественно описаны профилограммой. В отличие от макрорельефа, сравнительно просто поддающегося количественной геометрической оценке, микрорельеф как декоративная составляющая поверхности является сложной функцией трех переменных. Микрорельеф может быть определен как тонкая структура поверхности, элементы которой соразмерны с длинами волн видимой части спектра (первая переменная). Кроме этого, его эстетическое восприятие зависит еще от двух факторов. Первым является природа данного материала или покрытия, вторым – технология получения покрытия или его поверхностная физико-химическая обработка.

Рассмотрим в общих чертах основные особенности макро- и микрорельефов в системе конструкционный материал – покровная пленка и их влияние на формирование фактуры поверхности.

Если нанести различные по своей природе и способам получения покрытия, например, на стальную поверхность после грубой токарной обработки, можно обнаружить три типичных случая влияния покрытий на макрорельеф основы (рис.1). Оксидные и металлические покрытия, как правило, лучше воспроизводят макрорельеф поверхности покрываемого материала, чем лакокрасочные и стеклоэмалевые. Это зависит не только от того, что первые в большинстве случаев наносятся в виде более тонких слоев, но и от специфических свойств самих покровных пленок и способов их нанесения.

Однако, фактура покрытия может зависеть не только от природы и способа его нанесения. Например, варьируя соотношение между температурным и токовым режимами в процессе электролитического хромирования, можно на одинаковых поверхностях основы получить блестящий, молочный или матово-

серый осадок хрома. Изменяя температуру и время сушки прозрачной лаковой пленки, добиваются различной степени ее блеска при сохранении в заданных пределах необходимых физико-механических свойств.

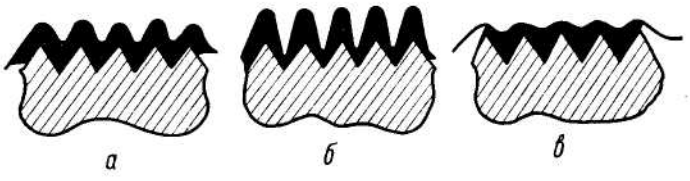


Рис.1. Типичные случаи взаимосвязи рельефа основы и покрытия:

а – оксидные и металлические пленки, нанесенные химическим способом;

б - оксидные и металлические пленки, нанесенные электрохимическим способом; *в* – силикатные и органические пленки, нанесенные физическим способом.

Иногда полное ощущение фактуры невозможно без оценки индивидуальных свойств материала путем осязания. Прикасаясь к поверхности, покрытой стеклоэмалевой пленкой или эмалевой краской, мы в первом случае воспринимаем холод и твердость стекла, во втором – упругую податливость полимерной пленки. Прикасаясь к полированной, а затем к блестящей оксидированной поверхности алюминия, которые визуально трудно отличить, мы получаем дополнительную информацию о тонких нюансах фактуры, связанных с физико-химическими свойствами поверхности.

Текстура в общем понимании представляет собой преимущественную ориентацию элементов структуры или ритмично повторяющийся узор, возникший в результате локальных комбинаций цветовых или фактурных параметров. Иными словами, это естественный или искусственный узор, видимый невооруженным глазом (рисунок древесных пород и минералов, крупнокристаллический узор на металлах или полимерных материалах и т.п.). В системе конструкционный материал – покрытие текстура может быть атрибутом основы или покровной пленки. Типичной иллюстрацией первого случая является

поверхность древесины, покрытая прозрачным лаком, второго – трескающаяся краска (имитация крокодиловой кожи), нанесенная на металлическую или деревянную основу.

В зависимости от особенностей поверхности основы или покровных пленок узор макротекстуры может быть гладким или рельефным. Например, гладкая текстура поверхности с крупнокристаллическим узором образуется при горячем цинковании стали из расплава цинка, легированного оловом.

Возможные комбинации цветовых и фактурных параметров, создающие узор текстуры, сводятся к трем основным вариантам.

1. Узор при одинаковой фактуре за счет различной локальной цветности, например, локальное распыление темной эмали на свежеокрашенную поверхность светлого фона (эффект леопардовой шкуры).

2. Узор на поверхности с одинаковой цветностью при локальном сочетании различных фактурных составляющих, например, полированная поверхность металла с вытравленным рельефом.

3. Рисунок текстуры может образоваться как результат различных локальных сочетаний цветовых и фактурных параметров одновременно. Типичным примером этого наиболее сложного варианта является узор цветного кристаллита, полученный с помощью электрохимического окрашивания. Вследствие интерференции света цвет отдельных элементов поликристаллической текстуры изменяется в зависимости от угла зрения: фактически гладкое кристаллическое покрытие за счет различной ориентации кристаллов создает впечатление объемности, образуя эффектные декоративные композиции.

2.8. Защитные свойства покрытий

2.8.1. Коррозия конструкционных материалов

Коррозия – явление и процесс самопроизвольного нежелательного разрушения конструкционных материалов под воздействием различных физико-химических и биологических факторов окружающей среды.

Особенности коррозионного разрушения в различных средах зависят не только от природы конструкционного материала – металла, древесины, полимеров и силикатов, но в значительной мере обусловливаются характером самой среды в сочетании с механическими факторами – переменными нагрузками, вибрацией, трением и т.д.

Наибольшей коррозионной активностью в атмосферных условиях эксплуатации, а также во многих жидких и газообразных средах, обладают *металлы и сплавы*, особенно самые распространенные из них – углеродистые стали и чугуны. Коррозионные процессы протекают на границе раздела фаз при взаимодействии твердого вещества – металлической поверхности с газом или жидкостью. Такой механизм называется гетерогенным, т.е. переход металла в ионное состояние и восстановление окисленного компонента не являются независимыми сопряженными стадиями, разделенными во времени или пространстве, а проявляются в одном акте.

Металлы и сплавы могут разрушаться под действием химического (*химическая коррозия*), электрохимического (*электрохимическая коррозия*) и механического (*эрозия*) воздействий внешней среды. Коррозию, протекающую под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов, относят к *биологической* коррозии, а протекающую под действием радиоактивного излучения – к *радиационной*.

Важнейший пример коррозии – *газовая коррозия* – процесс разрушения металлов и сплавов в результате их химического взаимодействия с газами при высоких температурах, когда невозможна конденсация влаги на поверхности металла. Причина коррозии металлов – их термодинамическая неустойчивость в данной среде при определенных внешних условиях (температуре и давлении).

Подавляющее большинство металлических элементов в земной коре находится в окисленном состоянии в виде оксидов, сульфидов, других соединений. Металлургическая промышленность осуществляет восстановление металлов из их природных соединений. Металл в виде изделия при его эксплуа-

тации взаимодействует с компонентами окружающей среды, например, с кислородом воздуха, по реакции

$$2Me + O_2 \rightarrow 2MeO.$$

Для определения направления реакции нужно знать изменение энергии Гиббса ΔG в системе:

$$\Delta G = G_2 - G_1 ,$$

где G_1 и G_2 – энергия Гиббса исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

Самопроизвольно протекают те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, т.е. для которых $G_1 > G_2$ или $\Delta G < 0$. Для реакции окисления у всех металлов (кроме золота) при стандартных условиях $\Delta G^0 < 0$. Следовательно, металлы самопроизвольно переходят в окисленное состояние при взаимодействии с окислительным компонентом окружающей среды. Чтобы продлить срок службы металлических изделий, необходимо осуществлять специальные мероприятия по защите металлов от коррозии.

К наиболее коррозионноустойчивым материалам относятся *силикаты*, которые подвержены химической коррозии (выщелачиванию) лишь в условиях особо агрессивных кислых и щелочных сред. Причем антикоррозионностойкость силикатов тем выше, чем меньше в них содержится окислов щелочных и щелочноземельных металлов.

Высокой коррозиооностойкостью, хотя значительно меньше, чем силикаты, отличается большинство *полимерных материалов*. Однако многие из них в условиях эксплуатации в атмосфере, особенно при стимулирующем влиянии солнечной радиации и температурных колебаний подвержены химической коррозии, называемой *старением*. Старение проявляется в необратимом изменении и ухудшении их физико-химических и механических свойств - снижении диэлектрических показателей, повышении хрупкости, появлении трещин и т.п. Сущность процесса старения полимеров заключается в сложной цепной реакции, протекающей с образованием свободных радикалов. Это сопровождается деструкцией (размягчение, выделение летучих веществ), либо структури-

рованием (повышение твердости, хрупкости, потеря эластичности) полимерных цепей.

Антикоррозионностойкость *древесины*, особенно мягких ее пород, намного ниже, чем силикатов и полимеров. Древесина – это ткань многолетних древесных и кустарниковых растений, состоящая из клеток с одеревеневшими оболочками и имеющая сосудистую проводящую систему. В зависимости от конкретных особенностей среды коррозия (*гниение*) древесины может носить химический или биохимический характер. В атмосферных условиях эксплуатации, благоприятных для жизнедеятельности различных грибов, гниение, обусловливающее деструктурирование или коррозию клетчатки, протекает чаще всего по биохимическому механизму. В агрессивных жидких или газообразных средах, где развитие биохимических стимуляторов коррозии исключено, протекает химическая коррозия.

2.8.2. Способы защиты от коррозии

Антикоррозионная защита может осуществляться тремя основными способами.

Первым из них является легирование или обработка материала конструкции в массе специальными добавками, способными увеличить его сопротивление коррозионному износу (разрушению).

Например, легирование обычной углеродистой стали 18% хрома и 8% никеля дает возможность получить нержавеющую сталь. Коррозионная стойкость меди может быть значительно повышена путем легирования ее несколькими процентами олова, алюминия или бериллия.

Защита древесины от гнилостного разрушения осуществляется путем пропитки ее различными жидкостями минерального или органического происхождения, которые способны предупредить или остановить развитие микроорганизмов (бактерий, грибов и т.п.). Вещества, применяемые для этой цели, называются антисептиками. В качестве минеральных антисептиков широко применяются соли фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот,

сульфаты и хлориды меди, цинка, кальция и других металлов. К антисептикам органического происхождения относятся главным образом масла, получаемые сухой перегонкой каменного угля, нефтекриозит, антраценовое масло и т.д.

Для защиты полимерных материалов от термоокислительного, светового и других видов старения в их состав вводят вещества - стабилизаторы, наиболее важными из которых являются антиоксиданты, тормозящие цепной процесс деструкции полимеров, происходящий под влиянием кислорода воздуха. В качестве антиоксидантов применяются фенолы, ароматические амины и др. Фотостабилизаторы применяются для защиты полимеров от светового старения, а так называемые антирады защищают пластические массы от различных видов радиоактивных излучений.

Второй способ заключается в специальной обработке коррозионной среды, непосредственно соприкасающейся с поверхностью изделий, с целью снижения ее агрессивных свойств по отношению к данному материалу. Вещества, используемые с этой целью, называются *ингибиторами* коррозии. По условиям применения их разделяют на две группы. К первой относят ингибиторы для водных (кислых, щелочных и нейтральных) сред, которые применяются для защиты изделий, контактирующих в процессе эксплуатации с агрессивными жидкостями. Вторая группа используется для защиты металлов только при длительном хранении и носит название летучих ингибиторов.

Механизм действия большинства водных и летучих ингибиторов имеет электрохимический характер и заключается в торможении анодных или катодных реакций, протекающих в коррозионных микрогальванических элементах. Типичными анодными ингибиторами являются такие окислители, как нитраты, нитриты, хроматы щелочных металлов и другие, способные образовывать на поверхности металла устойчивые тонкие пассивные пленки. Катодные ингибиторы тормозят протекание катодной реакции, связывая или затрудняя выделение деполяризующих агентов, которыми чаще всего являются кислород воздуха, в случае атмосферной коррозии, или водород, в условиях жидких агрессивных сред.

К летучим ингибиторам относятся вещества, обладающие высоким давлением пара и хорошей адсорбируемостью на поверхности защищаемого металла. Большое значение для эффективности защиты имеет способность летучих ингибиторов затруднять конденсацию влаги из окружающего воздуха на металлических элементах конструкций.

Некоторые ингибиторы входят в лакокрасочные материалы и смазки для повышения их антикоррозионных свойств. В этих случаях их действие аналогично действию стабилизаторов-антиоксидантов, замедляющих коррозию полимеров.

Третий, наиболее распространенный и универсальный способ, состоит в создании непроницаемого барьера между материалом и коррозионной средой в виде различных защитных покрытий, которые чаще всего применяются для защиты металлов и древесины. Выбор того или иного вида покрытия осуществляется исходя из природы и способа формования конструкционного материала, особенностей и режима эксплуатации, природы и возможного метода нанесения покрытия.

Например, наиболее рентабельным способом защиты являются лакокрасочные покрытия; самое дешевое из гальванических покрытий – цинковое, в несколько раз дороже лакокрасочного. Однако, для деталей, эксплуатирующихся при повышенных температурах, лакокрасочное покрытие использовать нельзя. К тому же, большим достоинством гальванического метода нанесения покрытий является легкость регулирования процесса в отношении толщины осаждаемого металла.

2.8.3. Специфика защитного действия покрытий

Защитное действие покрытия, отделяющего конструкционный материал от коррозионной среды, в большинстве случаев носит чисто физический характер. Однако в ряде случаев возможен электрохимический механизм защитного действия, обусловленный природой основы и покровной пленки, а также

свойствами коррозионной среды. Для иллюстрации такой возможности рассмотрим несколько типичных примеров.

Пусть одна и та же стальная деталь, находящаяся во влажной атмосфере, в одном случае покрыта силикатной эмалью, в другом – медью, в третьем – цинком. Если слой покрытий во всех случаях является сплошным и беспористым, покрытия представляют собой физический барьер, отделяющий сталь от окружающей среды и исключающий возможность коррозионного разрушения основного металла. Но если по какой-либо причине покрытия окажутся не идеально сплошными, атмосферный кислород и влага получают доступ к поверхности стали, и эффективность защиты в рассматриваемых примерах окажется принципиально различной.

Стеклоэмалевая покровная пленка, являясь диэлектриком (рис. 2 , *а*), не будет принимать непосредственного участия в возникновении и развитии электрохимической коррозии на стали. В этом случае на свободных от покрытия участках стали коррозионное разрушение протекает за счет работы микрогальванических элементов, образующихся на поверхности основного металла.

При локальном обнажении стали под медным покрытием (рис. 2, *б*) коррозионный процесс развивается главным образом за счет работы короткозамкнутой электрохимической пары медь-железо, в которой медь, как более благородный металл, будет нерастворимым электродом – катодом, а сталь – интенсивно растворяющимся анодом. Большая разность потенциалов между медью (0,34В) и железом (-0,44В) создает условия для более интенсивной электрохимической коррозии, чем в случае неомедненной стали. Поэтому, когда металл покрытия является менее активным, чем металл основы, сплошность и беспористость покровных пленок является одним из решающих условий надежной антикоррозионной защиты металлов. В этом случае защита носит механический характер.

В третьем варианте защитного покрытия (рис. 2, *в*) металл покрытия – цинк (потенциал -0,76В) – является более активным (электроотрицательным), чем сталь, и поэтому в первую очередь подвергается окисляющему действию

атмосферного кислорода. Разрушаясь, он сохраняет основной металл. В этом и других аналогичных случаях покрытие выступает в качестве анода, а защита носит электрохимический характер. Степень защищенности зависит от активности металла покрытия: чем меньше он подвергается коррозии, тем лучше защищает основной металл даже там, где уже не покрывает поверхность.

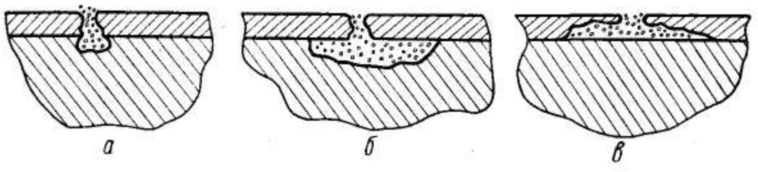


Рис. 2. Особенности протекания коррозионного процесса на поверхности стали, покрытой: *а* – стеклоэмалью; *б* – медью; *в* – цинком.

Если электродный равновесный потенциал металла покрытия по отношению к металлу основы является более положительным, покрытие является катодным, в противоположном случае – анодным.

Анодными покрытиями являются защитные пленки, которые в процессе эксплуатации подвергаются коррозии, а защищаемый металл (изделие) при этом не корродирует.

В этом случае мы имеем следующую схему коррозии в процессе эксплуатации изделий. Допустим, сталь защищена цинком. До начала коррозии на поверхности изделия концентрируется влага с растворенными газами промышленной среды (рис. 3).

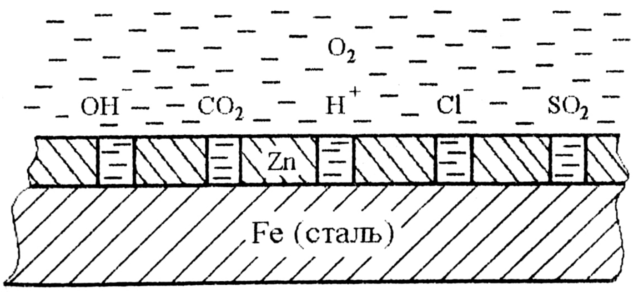


Рис. 3. Начало коррозии стали с нанесенным цинковым покрытием.

При этом налицо электрохимическая пара, где Zn (E° = - 0,76 В) является анодом, а Fe (E° = - 0,44 В) - катодом. При работе коррозионных пар цинк окисляется по схеме:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$$

На стальном электроде будет протекать деполяризационный процесс восстановления ионов водорода (H^+) или кислорода, что определяется значением pH среды:

$$0_2 + 2H_20 + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^- \quad \text{(щелочная среда);}$$

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \quad \text{(кислая среда).}$$

В результате коррозии цинк (анод) растворяется в ходе электрохимического процесса и превращается в гидроксид (рис. 4):

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

При этом железо (сталь) коррозии не подвергается.

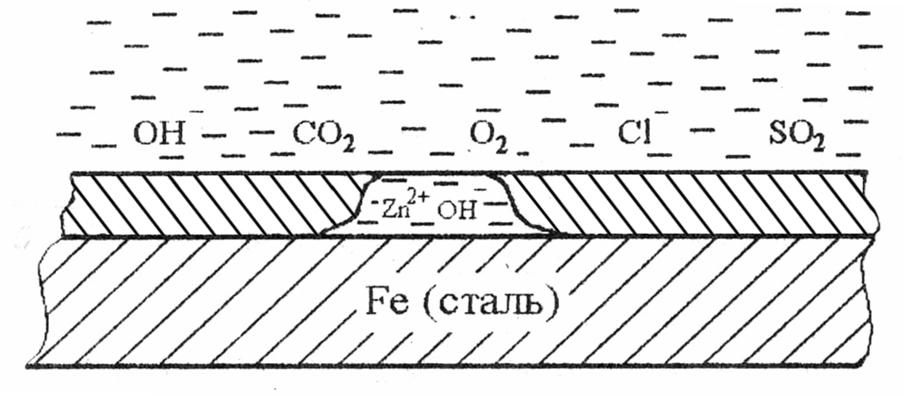


Рис. 4. Результат коррозии стали с нанесенным цинковым покрытием.

Анодных покрытий, используемых в промышленности, известно весьма немного. Они обладают тем преимуществом, что их защитные свойства практически не зависят от пористости.

К таким покрытиям относят цинк во всех коррозионных средах, кадмий при эксплуатации в морской воде; олово - в среде пищевых продуктов; цинковые покрытия на стали, никелевые – на меди, лакокрасочные пленки, наполненные цинковым или алюминиевым порошком. При этом кадмий и олово имеют более отрицательный потенциал, чем железо. Говорят так: «Цинк (кадмий) защищают сталь электрохимически или анодно».

К *катодным* покрытиям относят такие, которые в процессе эксплуатации изделий коррозии не подвергаются, а защищаемый металл при этом разрушается.

В этом случае мы имеем следующую схему коррозии изделий в процессе эксплуатации. Допустим, сталь (железо) защищена никелем (рис. 5). До начала коррозии на поверхности изделий будет концентрироваться влага с растворенными газами промышленной среды.

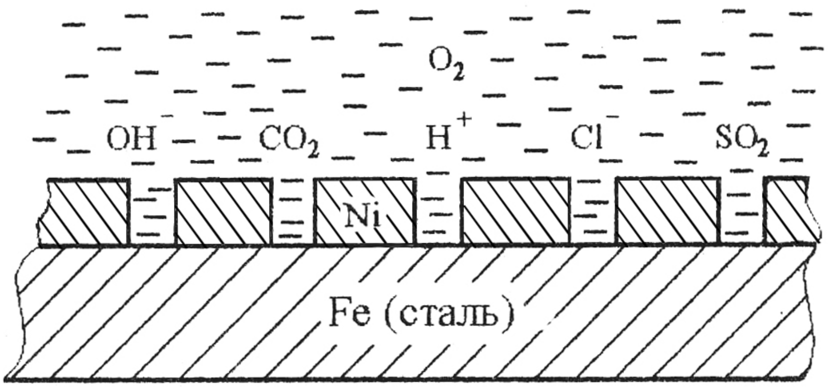


Рис. 5. Начало коррозии стали с нанесенным никелевым покрытием.

Здесь также налицо электрохимическая пара, где Ni (E° = - 0,23 В) является катодом, а Fe (E° = - 0,44 В) выступает анодом. В результате работы коррозионной пары сталь (железо) будет окисляться через поры по схеме;

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$$

На никелевом электроде во влажной среде протекает деполяризационный процесс восстановления ионов водорода (H^+) или молекул кислорода (в зависимости от значения pH среды):

$$2H_30^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2\ H_20$$

$$0_2 + 2\ H_20 + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$$

В итоге имеем образование продуктов коррозии железа по схеме:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

Далее гидроксид железа окисляется кислородом воздуха в $Fe\ (OH)_3$:

$$4\ Fe(OH)_2 + 0_2 + 2\ H_20 = 4\ Fe\ (OH)_3$$

$Fe\ (0H)_3$ частично отщепляет воду:

$$Fe(OH)_3 — FeOOH + H_2O$$

Продукты коррозии занимают больший объем, чем атомы железа, и результатом ее является вздутие никелевого покрытия (рис. 6):

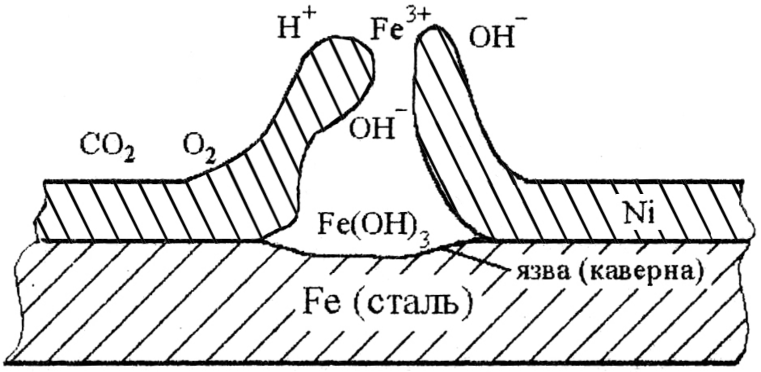


Рис. 6. Результат коррозии стали с нанесенным никелевым покрытием.

В этом случае говорят, что никель защищает сталь (железо) катодно или механически. Катодное покрытие изолирует защищаемый металл от окружающей среды. При этом пористость снижает защитные свойства покрытий, и возникает необходимость строить технологический процесс таким образом, чтобы покрытия не имели пор. Обычно это реализуется путем нанесения многослойных покрытий, в результате чего поры взаимно перекрываются, и эффект защиты резко возрастает (рис. 7).

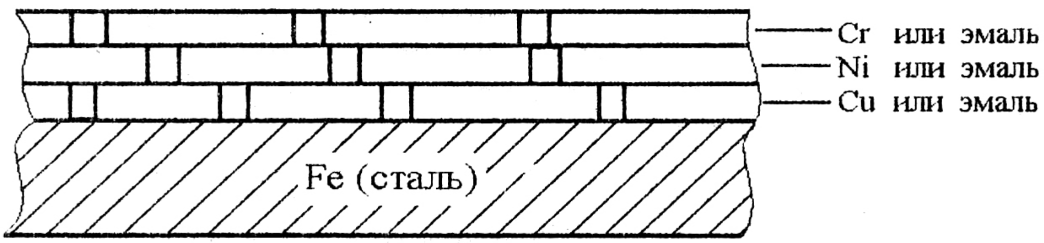


Рис. 7. Схема нанесения многослойных покрытий.

Катодных покрытий в природе значительно больше, чем анодных. К ним можно отнести никелевые, хромовые, медные и другие, имеющие потенциал более положительный, чем у железа, медные и никелевые – по стали, золотые и серебряные – по меди и ее сплавам, а также лакокрасочные покрытия, содержащие инертные пигменты (титановые белила, сажа, бронзовый порошок и др).

Оксидные и фосфатные покрытия являются нейтральными, т.к. относятся к диэлектрикам.

Защитное действие покрытий зависит не только от природы металла покрытия, но и от состава коррозионной среды. Например, олово является катодным покрытием по отношению к железу, но в среде органических кислот изменяет свой потенциал и становится анодным покрытием, что широко используется в пищевой промышленности для защиты консервной тары. Кадмиевые покрытия в морской воде и атмосфере, насыщенной морскими испарениями, также меняют свой потенциал, который становится более отрицательным по отношению к железу, и в этих условиях являются анодными покрытиями.

Однако оценка покрытий на основании их химической или электрохимической активности по отношению к материалу основы является лишь одним из критериев, характеризующих их защитные свойства. Выбор оптимального для данного случая защитного покрытия и его толщины можно сделать только с учетом всех взаимосвязанных обстоятельств. При этом отправными данными всегда являются природа и способ формообразования материала, а также особенности эксплуатационной среды.

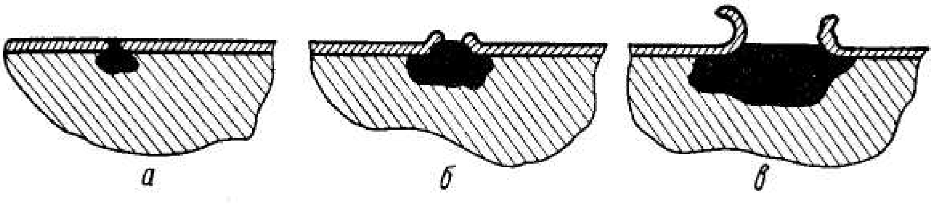


Рис.8. Зависимость защитных свойств покрытия от степени его сцепления с основой.

Непременным условием для любого выбранного варианта является надежное сцепление покрытия с основой и отсутствие сквозных пор в покрытии. Коррозионный процесс, зародившийся на участке сквозной поры или царапины, при идеальном сцеплении мог бы иметь локальное значение (рис. 3, а). В случае ослабленного сцепления продукты окисления способствуют отрыву покровной пленки по периметру коррозионного очага, непрерывно расширяя

фронт контакта основного металла с коррозионной средой (рис. 8, б, в). Сила сцепления, или адгезионная связь покрытия с поверхностью материала, характеризуется двумя составляющими – специфической и механической. Первая является определяющей и зависит от совокупности физико-химических свойств основы и покрытия. Вторая составляющая менее эффективна и проявляется при нанесении покрытий на сильно развитую (шероховатую) поверхность.

Недостаточное сцепление покрытия с основой при наличии в нем сетки сквозных пор создает условия для интенсивного протекания процесса электрохимической коррозии, особенно в тех случаях, когда основной металл более активен, чем покрытие. С ростом толщины покрытия количество пор, доходящих до основного металла, уменьшается, и при определенных толщинах покровные пленки становятся практически беспористыми. Таким образом, улучшение защитных свойств покрытия, казалось бы, находится в прямой связи с увеличением его толщины. Однако для большинства покровных пленок рост толщины связан с возникновением в них ВН, отрицательно сказывающихся на прочности сцепления. Такая зависимость становится особенно ощутимой в тех случаях, когда детали в процессе сборки или эксплуатации испытывают механические и тепловые нагрузки. В этой связи толщина покрытий не всегда может являться критерием их эксплуатационной надежности.

В ряде случаев возникает необходимость применения двух- и трехслойных комбинированных покрытий. Например, нанесение цинкового покрытия является одним из самых распространенных способов предохранения черных металлов от коррозии и представляет классический пример электрохимической (протекторной) защиты. Однако сам цинк, вследствие его химической активности, сравнительно быстро разрушается, особенно в атмосфере, загрязненной промышленными газами, с образованием рыхлых продуктов коррозии. Если же цинк, нанесенный на сталь, защитить лакокрасочным покрытием, то антикоррозионные свойства и долговечность такой двухслойной композиции резко возрастут. Лаковая пленка, облагораживая цинк, будет предохранять его

от разрушения, а он, в свою очередь, электрохимически защитит основной металл от коррозии.

Повышение защитных свойств покрытий может быть достигнуто за счет применения многослойных покрытий (двухслойных медь – никель, никель – никель, никель – хром, трехслойных медь – никель – хром, никель – никель – хром и др.).

Коррозионную стойкость оценивают качественно или количественно. К качественным методам оценки относятся визуальный метод и микроисследование. Визуальное наблюдение состояния поверхности применяют тогда, когда продукты коррозии остаются на образце в виде нерастворимого осадка. Происходящие изменения отмечают кратким описанием, а также фотографированием. Микроисследование применяют для более тщательного изучения образцов, подвергающихся коррозии.

Количественно коррозионную стойкость часто оценивают наиболее простыми показателями: временем появления первого коррозийного очага и числом коррозионных центров на единице площади поверхности. Наиболее правильное представление о коррозионной стойкости деталей можно получить в естественных условиях эксплуатации (полевые и натурные испытания).

3. Неорганические покрытия

3.1. Конверсионные покрытия

Неорганические фосфатные и оксидные покрытия получают путем химической или электрохимической обработки изделий, в результате которой на поверхности металлов образуются прочные солевые или оксидные пленки. В зависимости от условий проведения процессов получаемые пленки могут обладать высокой адсорбционной способностью, электроизоляционными свойствами, повышенной твердостью и износостойкостью и т.д. При условии их дополнительной обработки путем наполнения пассивирующими растворами или

пропитки смазочными материалами неорганические пленки повышают коррозионную стойкость металлов и сплавов.

Сущность процесса фосфатирования заключается в образовании на поверхности черных и цветных металлов плотных, хорошо связанных с основой пленок, которые состоят из нерастворимых в воде фосфорнокислых солей металла основы и других тяжелых металлов, входящих в состав раствора. Погруженные в раствор для фосфатирования детали начинают растворяться с бурным выделением водорода, при этом основной металл, переходя в раствор, связывает фосфорную кислоту с образованием фосфатной пленки из двух- и трехзамещенных фосфатов. Между фосфатной пленкой и металлом существует тесная кристаллохимическая связь – ионы фосфатируемого металла являются составной частью фосфатной пленки. По мере формирования и роста пленки поверхность металла изолируется от воздействия раствора, скорость фосфатирования уменьшается и через некоторое время процесс прекращается, что фиксируется по прекращению выделения пузырьков водорода.

В зависимости от условий проведения процесса, особенностей металла основы и способов его подготовки фосфатные покрытия могут иметь мелко- или крупнокристаллическую структуру и толщину от 2 до 10-15 мкм. Но в основном фосфатные пленки образуют высокоразвитую шероховатую поверхность, обладающую многими ценными свойствами. Благодаря хорошей адгезионной способности фосфатные покрытия легко удерживают пропитывающие растворы и смазки, которые проникают в поры и капилляры пленки. Защитная способность их при этом значительно повышается. Фосфатные покрытия являются хорошим грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий. Их используют для изделий, эксплуатирующихся в очень жестких условиях, например, в морской воде или в тропических районах..

Фосфатные пленки обладают также хорошими электроизоляционными свойствами, предохраняют металлы от смачивания расплавленными металлами (Zn, Sn). Недостатком фосфатных пленок является низкая прочность и эластичность, в результате чего они легко истираются. Кроме того, в процессе

фосфатирования возможно наводороживание металлов, т.е. увеличение хрупкости поверхностных слоев.

Оксидирование сталей, меди и медных сплавов, цинка и цинк-алюминиевых сплавов проводят с целью защитно-декоративной отделки поверхности изделий. Искусственные окисные пленки представляют собой различные по структуре и свойствам компактные соединения металла с кислородом. Общий для всех металлов механизм их образования сводится к более или менее управляемому процессу окисления металлов, который состоит из стадий образования и роста кристаллических зародышей окислов.

Получение искусственных оксидных покрытий заключается в обработке металлов соответствующими водными растворами, содержащими окислители, которые способны генерировать на поверхности деталей активный кислород, вступающий во взаимодействие с металлом. Для оксидирования сталей применяют горячие концентрированные растворы щелочи, содержащие окислители. При этом железо растворяется с образованием соединений Na_2FeO_2 и $Na_2Fe_2O_4$, из которых формируется оксидная пленка:

$$Na_2FeO_2 + Na_2Fe_2O_4 + 2H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4NaOH.$$

Оксидная пленка на малоуглеродистых сталях имеет глубокий черный цвет, а на высокоуглеродистых – черный с сероватым оттенком. Толщина пленки составляет 1-3 мкм, качество зависит от состава раствора и режима ведения процесса. Защитная способность оксидных пленок на стали увеличивается после пропитки их маслами и смазками или покрытия лаками и красками.

При оксидировании меди и ее сплавов, прежде всего, латуни, образуются черные или черно-синие пленки толщиной 1-2 мкм. Разновидностью электрохимического оксидирования меди и сплавов, богатых ею, является процесс электрохимического окрашивания, который дает возможность получать яркую цветную окраску на поверхности. Например, в процессе электролитической катодной обработки меди в специальных щелочных электролитах, содержащих комплексные ионы двухвалентной меди, получаются тонкие слои золотистой окраски.

При очень малых катодных плотностях тока (0,01 А/дм^2), комнатной температуре, с медными анодами на меди образуется и медленно растет пленка ее закиси, толщина которой соразмерна с длинами волн монохроматических составляющих белого света. По мере роста пленка последовательно окрашивается в различные цвета спектра, каждый из которых легко зафиксировать прекращением процесса электролиза. Цветные пленки, полученные таким способом, имеют ничтожную толщину, поэтому их необходимо защищать прозрачными лаками.

Оксидные пленки на алюминии, полученные химическим способом в слабощелочных растворах хроматов, обычно очень тонкие (0,5-2 мкм) с малой механической прочностью. Их чаще всего используют в качестве грунта под лакокрасочные покрытия.

Толстый оксидный слой (20-30 мкм) с высокой адсорбционной способностью, тепло- и электроизоляционными свойствами, повышенной твердостью и износостойкостью образуется при анодном электрохимическом оксидировании алюминия. Способность пористых анодных пленок адсорбировать и прочно удерживать различные вещества, в том числе органические и минеральные красители, широко используется для окраски поверхности алюминия в самые различные цвета.

Сущность процесса анодного окисления алюминия состоит в следующем (рис. 9).

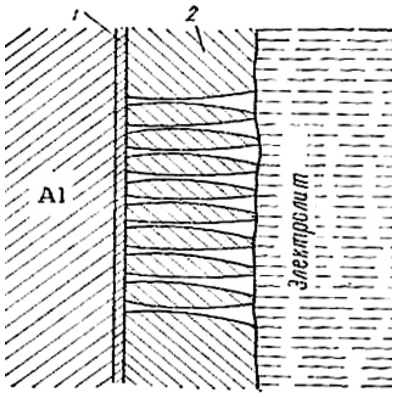


Рис. 9 Схема образования оксидной пленки на алюминии: 1- плотная пленка; 2 пористая пленка.

Под действием выделяющегося на аноде активного кислорода на алюминии образуется тончайший слой окисла металла (0.01-0.1 мкм) – плотная пленка барьерного типа по реакции:

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$$

Внешняя сторона этой пленки, обращенная к раствору, частично растворяется в электролите и становится пористой. Через образовавшиеся поры кислород проникает к основному металлу, благодаря чему процесс окисления алюминия идет непрерывно, т.е. барьерный слой постепенно обновляется и как бы перемещается в глубь металла. Очевидно, что скорость роста оксидной пленки и ее свойства зависят от соотношения скоростей электрохимического окисления алюминия и химического растворения пленки в электролите.

После обработки пористых оксидных пленок на алюминии в пассивирующих растворах солей хрома паром или горячей водой защитная способность пленок повышается вследствие гидратации оксида, а также адсорбции хромата и образования соединений типа $(AlO)_2CrO_4$.

Разновидностью процесса анодного окисления алюминия и его сплавов является *эматалирование*. В отличие от анодных пленок, практически не изменяющих фактуру основного металла, эматалевые покрытия придают поверхности «неметаллический» вид, напоминающий эмаль. Предполагается, что щавелевая кислота, входящая в состав растворов эматалирования, является пленкообразователем; другие компоненты (окислы титана, циркония) наполняют поры, что приводит к потере прозрачности оксидной пленкой и обусловливает специфический вид, напоминающий эмаль. По структуре и физико-механическим свойствам эматалевые пленки мало отличаются от оксидных, полученных анодированием. Являясь пористыми, эти пленки способны окрашиваться в различные цвета, адсорбируя органические красители.

3.2. Стеклоэмалевые покрытия

Силикатные материалы – это общее название неорганических материалов, содержащих различные соединения кремния с другими элементами, а также оксиды алюминия, магния, циркония и т.д. Силикатные эмали представляют собой легкоплавкие, чаще непрозрачные окрашенные стекла, которые в виде тонкого слоя наплавляются на поверхность изделий. Они применяются для защитно-декоративной и специальной поверхностной обработки металлов и керамики. В эмалированных металлических изделиях удачно сочетаются механическая прочность металла с химической стойкостью, декоративностью и другими свойствами стекла.

Эмали, применяемые для покрытия металлов и керамики, получают сплавлением шихты – однородной смеси подготовленных для стекловарения сырьевых материалов: кварцевого песка, полевого шпата, буры, соды, взятых в определенном соотношении , и небольших количеств специальных добавок. Одни из них улучшают сцепление эмалевого слоя с основой, другие обусловливают декоративные и специальные свойства покрытий. Сплавленную эмаль в виде жидкого расплава выливают в воду, где она затвердевает в форме мелких частиц – гранул размером примерно 0,5 мм. Затем гранулы эмали размалывают до мелкодисперсного состояния в водном растворе, содержащем вещества, способствующие образованию устойчивой суспензии – эмалевого шликера. Шликер наносят на поверхность подготовленных к эмалированию изделий окунанием, обливанием, напылением и кистью. Изделия с нанесенным на них шликером высушивают до полного удаления воды, подвергают обжигу (нагреванию в специальных печах при температуре 750-900^{o}С) для сплавления частиц стекла и образования относительно равномерного эмалевого покрытия.

В большинстве случаев эмалевое покрытие состоит из грунтового слоя и одного-двух покровных слоев. Причем, чем тоньше пленка эмали, тем надежнее сцепление покрытия с основой и меньше вероятности скола или облета эмали.

Окрашивание глухих и прозрачных эмалей осуществляется введением цветных окислов кобальта, железа, меди, хрома и марганца в шихту или добавлением различных пигментов в готовые гранулы эмали при их помоле.

Наряду с покровными эмалями, выполняющими защитно-декоративные функции, применяются эмали, обладающие некоторыми специальными свойствами. Кислотостойкие эмали содержат повышенное, против обычного, количество кремнезема. Повышенная стойкость в щелочных средах достигается введением в шихту дополнительных количеств окиси циркония с одновременным исключением нестойких в щелочах окислов алюминия и цинка. Жаростойкость обеспечивается увеличением содержания в эмалевых гранулах тугоплавких окислов алюминия и хрома.

К группе специальных относятся светящиеся эмали, получаемые введением в состав шихты люминофоров, чаще всего сульфидов цинка, активированного микродобавками тяжелых металлов. Эмали-люминофоры после освещения обладают непродолжительным самосвечением, обычно не превышающим часа. Для получения эмалей с постоянным свечением применяют люминофоры, содержащие радиоактивные вещества.

Эмалирование золота, серебра, меди, сплавов на их основе применяется в декоративных целях для изготовления ювелирных и сувенирно-подарочных изделий. Для этого используются легкоплавкие многосвинцовые калиевосиликатные эмали, обладающие сильным блеском.

3.3. Металлические покрытия

Металлические покрытия наносят на изделия погружением в расплавленный металл, распылением, термомеханическим, диффузионным и гальваническим методами.

Покрытия *горячим методом* наносят на изделие или заготовку путем их погружения на несколько секунд в ванну с расплавленным металлом (цинк, олово, свинец, алюминий, имеющие низкую температуру плавления). Перед нанесением на изделие покрытия его обрабатывают флюсом – жидкой смесью

хлористых солей аммония и цинка. Флюс защищает расплав от окисления и удаляет с поверхности металла оксидные и другие пленки, что улучшает условия смачивания его расплавом. После извлечения из расплава на них остается прочно сцепленная с основой пленка жидкого металла, образующая после затвердевания покрытие. Основным условием, определяющим возможность нанесения покрытия методом погружения, является способность расплавленного металла хорошо смачивать поверхность изделия, образуя на границе их соприкосновения диффузионный слой сплава. Температура плавления металла основы должна быть значительно выше температуры плавления металла покрытия.

Отличительной особенностью покрытий, получаемых погружением в расплав, является отсутствие четкой границы между металлами основы и покрытия.

Диффузионные покрытия получаются при совместном нагревании металлических изделий и элемента покрытия, который может использоваться как в виде порошка с добавкой хлоридов, так и в виде паров его летучих соединений. При таком совместном нагревании выделяющийся элемент в атомарном состоянии диффундирует в поверхностный слой изделия, который приобретает устойчивость к газовой коррозии, повышенную твердость и износостойкость.

Диффузионная металлизация – это процесс насыщения при высоких температурах устойчивыми к агрессивной среде элементами: алюминием (алитирование), хромом (хромирование), кремнием (силицирование) элемента покрытия, который может использоваться как в виде порошка с добавкой хлоридов, так и в виде паров его летучих соединений.

Слой покрытия, полученного таким способом, практически целиком состоит из сплава металла основы и металла покрытия. Решающими факторами, определяющими возможность образования диффузионных покрытий, являются соизмеримость размеров атомов и родственность кристаллических структур у взаимно диффундирующих металлов.

Наибольшее практическое применение получили цинковые, хромовые и алюминиевые диффузионные покрытия, которые наносят на черные металлы.

Нечто среднее между диффузионной металлизацией и способом погружения в расплав представляет собой процесс горячего *амальгамирования*. Известные еще в глубокой древности, он иногда применяется для нанесения на медь и сплавы на ее основе золота и серебра. Опилки или порошки драгоценных металлов растворяются в ртути с образованием амальгамы, которая погружением или натиранием наносится на предварительно амальгамированную поверхность металла. Изделие нагревается до температуры 300-400оС под тягой до полного испарения ртути. На поверхности металла остается слой серебра или золота, прочно сцепленный с основой благодаря некоторой взаимодиффузии драгоценного металла и металла основы.

Металлизация напылением – это процесс нанесения капельножидкого металла или сплава с размером частиц 15-20 мкм при помощи струи сжатого воздуха или инертного газа на поверхность изделия. Частицы жидкого металла, обладающие определенной кинетической энергией, попадая на обрабатываемую поверхность, вклиниваются и прилипают в порах и неровностях в виде расплющенных капель. Это обусловливает характерное для данного способа чешуйчатое и пористое строение слоя покрытия.

Весьма перспективным и универсальным является способ нанесения металлических покрытий *конденсацией в вакууме*. Сущность процесса заключается в том, что металл при нагревании в вакууме переходит в парообразное состояние, а затем конденсируется на твердых поверхностях, находящихся в вакуумной камере. Этот способ, как и напыление, позволяет получать различные металлопокрытия на любых, в том числе, на абсолютно нетеплостойких, материалах. Наиболее широкое практическое применение в технологии вакуумной металлизации нашли такие металлы, как алюминий, хром, титан, цинк, серебро, золото.

Химическая металлизация применяется для нанесения некоторых металлов на конструкционные материалы, обладающие стойкостью в горячих слабокислых или слабощелочных растворах. Сущность процесса заключается в химическом восстановлении ионов наносимого металла, находящихся в растворе,

до металлического состояния. Реакция протекает на поверхности обрабатываемого изделия под воздействием восстановителя, передающего металлу необходимое для восстановления количество электронов.

Наибольшее применение в промышленности нашел способ химического никелирования, применение которого особенно целесообразно для нанесения покрытий в массовом производстве мелких металлических деталей, имеющих точные размеры и сложную конфигурацию.

Электрохимический способ металлизации является наиболее распространенным и легко управляемым из всех методов. Он дает принципиальную возможность восстанавливать почти все металлы и сплавы на их основе из водных и неводных растворов соответствующих солей. Механизм электролитического получения металлопокрытий основывается на известных законах и заключается в следующем.

Если в раствор какой-либо соли металла погрузить металлические электроды и подключить к ним источник постоянного тока таким образом, чтобы один электрод был соединен с отрицательным, а другой с положительным полюсом источника тока, то на электродах будут протекать электрохимические реакции, в основе которых лежит превращение электрической энергии в химическую. Под действием электрического поля положительно заряженные ионы металла (катионы) подходят к отрицательному электроду (катоду) и получают от него необходимое количество электронов, превращаясь в нейтральные атомы, кристаллизующиеся на катоде в виде металлического осадка ($Me^{n+} + ne \rightarrow Me$). В то время, как на катоде будет происходить непрерывное выделение металла из раствора, на положительном электроде (аноде) металл в результате противоположно направленной электрохимической реакции ($Me - ne \rightarrow Me^{n+}$) будет переходить в раствор в виде катионов, непрерывно пополняя их убыль из раствора. В реальных условиях получения различных металлопокрытий приведенная элементарная схема электролиза значительно усложняется вследствие протекания побочных процессов, сопутствующих основным электродным реак-

циям, таких, как выделение водорода на катоде и кислорода на аноде в результате электролиза воды.

Производительность процесса электроосаждения определяется, с одной стороны, электрохимическим эквивалентом металла покрытия, с другой – его выходом по току и допустимой катодной плотностью тока. Чем больше электрохимический эквивалент и меньше доля тока, затрачиваемая на протекание побочных электродных процессов, чем сильнее ток, приходящийся на единицу поверхности покрываемой детали, тем выше скорость осаждения металла покрытия.

Цвет большинства покровных металлических пленок колеблется от бело-серого и светло-серого, в зависимости от природы металла покрытия и особенностей технологии его нанесения. Исключение составляют покрытия на основе меди и золота, цветовой фон которых может меняться от темно-розового до бледно-желтого в зависимости от количества и свойств легирующих компонентов.

С точки зрения психологического восприятия все металлические покрытия сравнительно легко разделяются на теплые и холодные, что является одним из критериев их эстетической оценки.

Особенностью большинства металлопокрытий является способность воспроизводить рельеф и дефекты конструкционного материала, на который они наносятся, если элементы этого рельефа по глубине соизмеримы с толщиной покровных металлических пленок. Толщина применяемых в современной технологии металлопокрытий в зависимости от предъявляемых требований колеблется от долей микрона до нескольких десятков микрон. В некоторых случаях, например, для повышения износостойкости или восстановления размеров сработанных деталей, толщина покрытий может измеряться сотнями и тысячами микрон.

Возможные способы непосредственного нанесения наиболее распространенных металлопокрытий на различные конструкционные материалы иллюстрируются табл.4.

4. Органические покрытия

Самым распространенным способом облагораживания и защита таких материалов, как металлы и древесина, является нанесение полимерных органических покрытий, ведущее место среди которых занимают лакокрасочные. Однако, в ряде случаев возникает необходимость их нанесения и на стекло, керамику, пластмассы.

Лакокрасочные покрытия могут быть прозрачными (олифы и лаки) и непрозрачными (краски и эмали).

Компонентами лакокрасочных материалов служат пленкообразующие вещества, растворители, пластификаторы, пигменты, наполнители, катализаторы.

Пленкообразующие вещества – это вещества, способные образовывать тонкие прочные пленки, - растительные масла, природные и синтетические высокомолекулярные соединения, эфиры целлюлозы, животные клеи, жидкое стекло, декстрин, казеин.

Растворителями пленкообразующих веществ служат спирты (этанол, бутанол), ацетон, бензин, скипидар, толуол и др. Пластификаторы - каучуки, касторовое масло, дибутилфталат и т.д., - придают покрытиям необходимую эластичность. Красители и пигменты вводят для придания определенного цвета покрытию. Кроме того, природа, степень дисперсности и форма частиц пигмента оказывает существенное влияние и на физико-химические свойства покрытия, повышая его твердость, износостойкость, водонепроницаемость, механическую прочность.

Наполнители вводят для снижения стоимости покрытия (мел, тальк, каолин, асбестовая пыль). Катализаторы, которыми служат соединения свинца, марганца и др. с органическими кислотами, вводят в состав композиции для ускорения высыхания масляных пленок.

Таблица 4

Способы непосредственного нанесения наиболее распространенных металлопокрытий на металлы (М), силикаты (С), полимеры (П) и древесину (Д)

Металл покрытия	Способы нанесения					
	погружение в расплав	диффузия	напыление	конденсация	восстановление	
					химическое	электрохимическое
Al		М	М,С,П,Д	М,С,П,Д		
Zn	М	М	М,С,П,Д	М,С,П,Д		М
Cr		М		М,С,П,Д	М,С,П	М
Fe				М,С,П,Д	М,С,П	М
Cd				М,С,П,Д		М
Ni					М,С,П	М
Sn	М				М,С,П	М
Pb	М		М			М
Cu			М,С,П,Д	М,С,П,Д	М,С,П	М
Ag		М		М,С,П	М,С,П	М
Au		М		М,С,П	М,С,П	М
Сплавы	М		М,С,П,Д	М,С,П,Д		М

Лаки – растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях. Краски – суспензии пигментов в пленкообразующих веществах. Основой масляных красок служат олифы (переработанные растительные масла), эмалевых – лаки.

Для получения прочного сцепления покрытия с поверхностью изделия используют грунтовки, а для устранения рисок, углублений, изъянов - шпатлевки, состоящие из пленкообразующего, наполнителей, пигментов.

Нанесение лакокрасочных пленок на конструкционные материалы может выполняться различными способами: кистью, окунанием, распылением.

Металлоконструкции и различные изделия предохраняют от коррозии, покрывая их термопластичными полимерами, такими как полиэтилен, полипропилен, эпоксидные соединения, фторопласты, полиамиды и др. Полимеры на защищаемую поверхность наносят в виде листовых материалов, суспензии, мелкодисперсных порошков или растворов различными способами – газовым и вихревым напылением, приклеиванием и т.д.

Например, при газовом напылении порошок полиэтилена наносят на грунт на нагретую до 160°С поверхность, на которой он расплавляется с образованием сплошного полимерного покрытия. Пленка имеет высокую адгезию к металлу, прочность, устойчивость ко многим агрессивным средам. Покрытия из фторопластов устойчивы к кислотам, растворам солей, к морской воде, имеют хорошие электроизоляционные и механические свойства. Полимеры широко используются для футеровки емкостей и реакторов по способу свободного вкладыша, т.е. приклеиванием или приваркой листов полимерных материалов к внутренней поверхности защищаемых изделий.

Защита от коррозии резиной или эбонитом называется гуммированием и осуществляется путем облицовки поверхности изделий сырой резиновой смесью, которую прокатывают валиками с последующей вулканизацией.

5. Комбинированные покрытия

Во многих случаях требования к функциональным свойствам поверхности изделий не могут быть обеспечены однослойными покрытиями. Это обстоятельство послужило причиной для разработки и внедрения различных комбинированных покрытий

5.1. Многослойные покрытия

Многослойные металлопокрытия условно можно разделить на две группы: покрытия, состоящие из различных металлов или сплавов, и покрытия из слоев одного и того же металла, обладающих различными свойствами за счет условий их нанесения.

Примером первого варианта являются многослойные покрытия типа медь – никель, никель – хром, медь – никель – хром, медь – серебро, медь - золото.

Одним из главных условий, определяющих защитные свойства любого покрытия, является его беспористость, которая при одинаковой минимальной толщине легче достигается у двухслойного покрытия медь – никель, чем у однослойного никелевого (рис. 10). Это объясняется малой вероятностью совпадения каналов и образования сквозных пор в двухслойном покрытии, состоящем из различных по структуре и свойствам металлов. Кроме того, никелевое покрытие по мере роста становится напряженным и хрупким, склонным к растрескиванию и отслаиванию под действием механических и тепловых нагрузок.

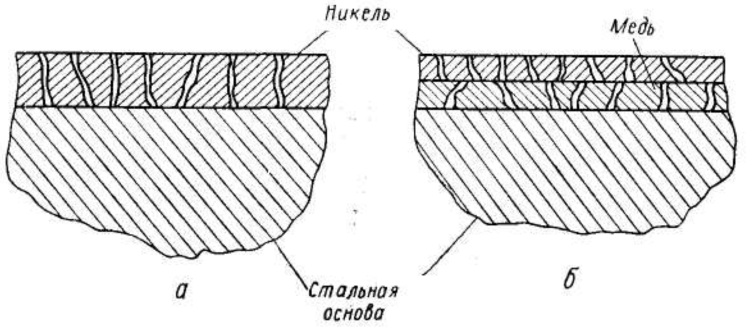


Рис 10. Модель пористости однослойного (*а*) и двухслойного (*б*) покрытий на стальной основе.

Однако электрохимическое поведение никеля в случае двухслойного покрытия коренным образом меняется. В случае непосредственного контакта со сталью никель выступает как более благородный металл, в то время как, соприкасаясь с медью в электрохимической паре медь-никель, он в большинстве случаев становится растворимым электродом, сравнительно быстро тускнея и разрушаясь во влажной атмосфере. Этот недостаток двухслойного покрытия медь-никель устраняется, если на слой никеля нанести тонкую пленку электролитического хрома, который, обладая высокой инертностью во влажной атмосфере, будет защищать никель от потускнения и способствовать сохранению блеска покрытия в процессе длительной эксплуатации.

Декоративные свойства у двухслойных покрытий также могут быть выше. Например, мягкий и эластичный подслой меди хорошо «затягивает» всевозможные риски и царапины и полируется до блеска, обеспечивая блеск и у никелевого покрытия. Нельзя забывать и об экономических преимуществах многослойных покрытий, так как медь в четыре раза дешевле никеля.

Хромовые покрытия значительно дольше, чем никелевые, сохраняют первоначальный вид, не тускнеют в процессе эксплуатации во влажной атмосфере. Но тонкие пленки хрома из-за их большой пористости не могут обеспечить надежной защиты от коррозии без подслоя никеля и меди. Поэтому применяют многослойные покрытия типа никель – хром и медь – никель – хром, в которых толщина пленки хрома не превышает 1-2 мкм.

Известно, что непосредственно на черных и некоторых цветных металлах не удается получить, например, серебряное или золотое покрытие, обладающее надежным сцеплением с основой. Подслой меди, нанесенный из цианистых электролитов, помимо дополнительной антикоррозионной защиты, обеспечивает необходимую адгезию драгоценного металла.

Вторым вариантом многослойных покрытий являются покрытия, состоящие из двух или более слоев одного металла и обладающих различными физико-химическими свойствами. Изменяя состав электролита, его температуру, кислотность и катодную плотность тока, можно получать мягкие или твердые, пористые и беспористые покровные пленки с различными адгезионными, антифрикционными и другими свойствами.

Медные покрытия, полученные из комплексных цианистых электролитов, имеют мелкокристаллическую структуру, обладают малой пористостью и высокой адгезией к различным металлам. Но цианистые электролиты недостаточно стабильны в работе и не обеспечивают возможности интенсифицировать процесс меднения. Покрытия из кислых электролитов крупнокристалличны и пористы, не могут наноситься непосредственно на сталь и цинковые сплавы, обладают невысокой рассеивающей способностью. Но зато в них можно наращивать толстые слои меди при высоких плотностях тока. Учитывая перечис-

ленные особенности электролитов, широко используют двухслойное меднение: из цианистого электролита наносят тонкую (5-6 мкм) пленку, затем из сернокислого – толстый основной слой.

Свойства электролитических осадков хрома, полученных из одного и того же электролита, весьма чувствительны к величинам и соотношению применяемых температур и катодной плотности тока. Варьируя эти параметры, можно получать твердые и блестящие, но трещиноватые и пористые покрытия или мягкие, но беспористые отложения «молочного» хрома. Чтобы совместить твердость, износостойкость и блеск с высокой коррозионностойкостью, применяют комбинированное покрытие из хрома, где первый слой является антикоррозионным «молочным» покрытием, а второй - твердым и блестящим.

По сравнению с матовыми покрытиями, блестящий никель характеризуется несколько худшими антикоррозионными свойствами, что связано с включением в осадок продуктов электрохимического превращения блескообразующих серусодержащих добавок. Для улучшения этих свойств предложено использовать двух- и трехслойные никелевые покрытия. При двухслойной системе первым осаждают полублестящий никель без активных блескообразующих добавок, а на него – блестящий никель, содержащий включения серы. Этот слой является анодным по отношению к полублестящему и, поэтому, прежде всего подвергается коррозионному воздействию. Разрушения металла основы не будет происходить, пока не разрушится слой блестящего никеля. Так как при однослойном никелировании покрытие является катодным по отношению к основе, то его защитное действие значительно меньше, чем при двухслойном. Толщина первого полублестящего осадка должна быть не менее 2/3 от общей толщины покрытия, а для наибольшей эффективности антикоррозионной защиты суммарная толщина должна составлять 18 мкм и выше.

На улучшение защитных свойств покрытий направлен процесс получения так называемого сил-никеля как подслоя перед декоративным хромированием. Он формируется в результате введения в электролит мельчайших инертных частиц, например, коалина, что придает своеобразную фактуру поверхно-

сти, которая сохраняется после хромирования и повышает микропористость осадка хрома. Последнее обстоятельство приводит к увеличению поверхности никеля, взаимодействующего с внешней средой, падению плотности коррозионного тока и, как следствие, замедлению процесса коррозии.

Как третий вариант многослойных металлопокрытий можно рассматривать различные сочетания первых двух, типичным примером которого может служить процесс нанесения металлопокрытий на полимерные материалы с целью придания их поверхности декоративных или специальных свойств. На специально подготовленную и активированную последовательной обработкой в растворах хлористых солей олова и палладия поверхность пластмассы химическим восстановителем наносится тонкий хорошо сцепленный с основой слой меди, обеспечивающий электропроводность поверхности. Из медных растворов электролитически наносится сначала матовый, затем блестящий слой меди, на который осаждаются в зависимости от функциональных свойств, которые хотят сообщить поверхности конкретных деталей, никель, хром, другие металлы.

5.2. Композиционные покрытия

Электролитическое соосаждение с металлами частиц – различных инородных включений находит промышленное применение уже в течение нескольких десятилетий. Принцип получения композиционных электролитических покрытий (КЭП) заключается в том, что взвешенные в электролите частицы микронных и субмикронных размеров могут адсорбироваться на катоде в ходе электролиза и при определенных условиях включаться в слои осадка.металла. Они могут быть однослойными и многослойными. КЭП совмещают в себе свойства электролитически осажденных металлов (электро- и теплопроводность, износостойкость, пластичность), а также специфические свойства включений - металлов и неметаллов (жаростойкость, химическая и антикоррозионная стойкость, твердость), которые могут быть включены в осадок при наложении поляризующего тока.

Свойства КЭП зависят от структуры и морфологии поверхности. Основными параметрами, влияющими на текстуру, структуру и морфологию КЭП, являются условия электролиза, режим перемешивания, тип и подготовка поверхности изделия и характер упрочняющего материала (концентрация, размер, форма, дисперсность в электролите).

Улучшение свойств КЭП зависит от содержания второй фазы в покрытии и равномерности распределения частиц по металлической матрице. Одним из самых важных параметров соосаждения является размер включаемых в покрытие частиц: чем меньше их размеры, тем равномернее они распределены по матрице и тем более совершенны механические свойства покрытия.

На количество включений в покрытии существенное влияние оказывает его толщина. Чем она меньше, тем большее количество частиц включает покрытие. Это происходит благодаря адгезии частиц на поверхности катода, а также в связи с благоприятными условиями в начальный момент электролиза.

Использование определенных ультрадисперсных систем в качестве второй фазы в композиционных покрытиях приводит к улучшению их физико-механических свойств, измельчению структуры по сравнению с аналогичными чистыми покрытиями.

Например, включение в состав гальванического осадка никеля от десятых долей до нескольких массовых процентов ультрадисперсных алмазов приводит к значительному снижению коэффициента трения, повышению износостойкости в 2 раза и увеличению микротвердости КЭП на 50-75% по сравнению с чистым никелевым покрытием. В состав самосмазывающихся хромовых покрытий, обладающих низким коэффициентом трения, входят графит и слюда. Износостойкость осадков хрома с включениями частиц борида титана выше износостойкости осадков хрома, полученных из других электролитов, в 20 раз. Особый практический интерес представляют медные покрытия, содержащие в своем составе включения в виде твердых смазок , в частности, графита.

5.3. Текстурированные покрытия

Текстурированные металлолаковые покрытия (ТМП) обладают принципиально новыми декоративными свойствами и зачастую напоминают некоторые природные текстуры. Эти покрытия, помимо декоративных свойств, удачно сочетают в себе типичные свойства металлических и полимерных пленок. В антикоррозионном отношении они не уступают многослойным металлическим и лакокрасочным композициям, являясь практически беспористыми.

Фактурные или цветовые изображения или узоры на металлической основе, защищенные прозрачной лаковой пленкой, получают двумя способами.

Первый способ – образование кристаллического узора, напоминающего ледяные узоры на стекле. Он характеризуется образованием красивой поликристаллической текстуры при определенных условиях термокристаллизации металлической подложки с ее последующей химической или электрохимической обработкой. Типичными металлолаковыми покрытиями, иллюстрирующими это направление, являются «кристаллит» и «искрит».

На соответственно подготовленную поверхность металла электролитически наносят слой олова толщиной 2-3 мкм. Луженные детали подвергают термообработке при температуре 300-350^{o}С. Охлаждаясь и затвердевая, жидкая оловянная пленка образует эффектную макрокристаллическую текстуру, которая скрыта под окисной пленкой и проявляется лишь при последующей химической или электрохимической обработке. Полученные крупнокристаллические узоры образуют текстура, напоминающую изморозь или перламутр. Вследствие механической непрочности они должны быть защищены слоем прозрачного или окрашенного лака.

Второй способ – нанесение на металлические слои регулярного или нерегулярного рисунка за счет избирательного оксидирования, травления или других химических или электрохимических процессов, в результате которых на металлической подложке возникает ритмично повторяющийся узор за счет различных локальных цветовых или фактурных сочетаний. Это направление представляют такие покрытия, как «хром-агат» и «слоит».

Принцип получения ТМП основан на избирательной химической или электрохимической обработке металлических подложек. Эта обработка осуществляется в процессе дискретного прохождения деталей через относительно тонкий слой водного раствора электролита, который находится на поверхности тяжелой, не смешивающейся с электролитом инертной жидкости. Дискретный подъем или погружение деталей в двухфазной жидкой системе осуществляется с помощью различных электромеханических или гидравлических приводов по заданной программе. При этом участки деталей, в данный отрезок времени находящиеся в слое электролита под воздействием протекающей на их поверхности химической или электрохимической реакции приобретают цветовые или фактурные характеристики, отличные от общего фона металлической подложки. Композиция слоистого узора – ширина и частота полос, степень их цветовой или фактурной контрастности по отношению к фону, варьируется в широких пределах с помощью трех независимых переменных – режимом дискретного перемещения детали, т.е. шагом и временем выдержки ее в слое электролита, толщиной слоя электролита и скоростью реакции.

Процессы получения слоистых текстур на различных металлических подложках электрохимическим способом можно разделить на три специфические группы – позитивно-анодные, позитивно-катодные и негативно-анодные.

К позитивным процессам относятся такие, в которых полосчатый узор образуется непосредственно на фоне основной металлической подложки путем ее анодной или катодной обработки в слое электролита. Негативный объединяет те случаи, когда на основную подложку химическим или электрохимическим путем наносится тонкая (не более 1 мкм) сплошная фоновая пленка, которая затем растворяется с помощью анодной обработки.

Одним из наиболее простых и дешевых позитивно-анодных слоистых покрытий является «цинк-слоит», напоминающий узор некоторых осадочных пород, например, полосчатого мрамора. Детали из стали подвергаются электролитическому цинкованию в цианистых, аммиакатных или сернокислых электролитах (6-9 мкм), тщательной промывке и текстурированию. Для этого

они погружаются в двухфазный рабочий раствор ниже границы, разделяющей электролит и инертную жидкость, а затем по заданной программе дискретно поднимаются, проходя через слой электролита в качестве анода (катодами служат никелевые пластины). Нижняя фаза рабочего раствора представляет собой технический перхлорэтилен, а верхняя – электролит, содержащий едкий натр и двухромовокислый натрий или калий. В отсутствии тока электролит практически не реагирует с цинковым покрытием. При включении тока (анодная плотность тока – 5-10 $А/дм^2$)на участке поверхности детали, находящейся в данный момент в электролите, возникает пленка, образованная продуктами растворения и окисления цинка, которая изменяет свой цвет во времени от светло-серого до черного.

Примером позитивно-катодного слоита служат розово-черные и золотисто-черные композиции на подложках из меди и латуни, которые катодно текстурируются в слое электролита черного хромирования.

Декоративные композиции слоита можно также получить и на основе неметаллических материалов – стекла, керамики, пластмасс, покрываемых слоем металла.

Приложение

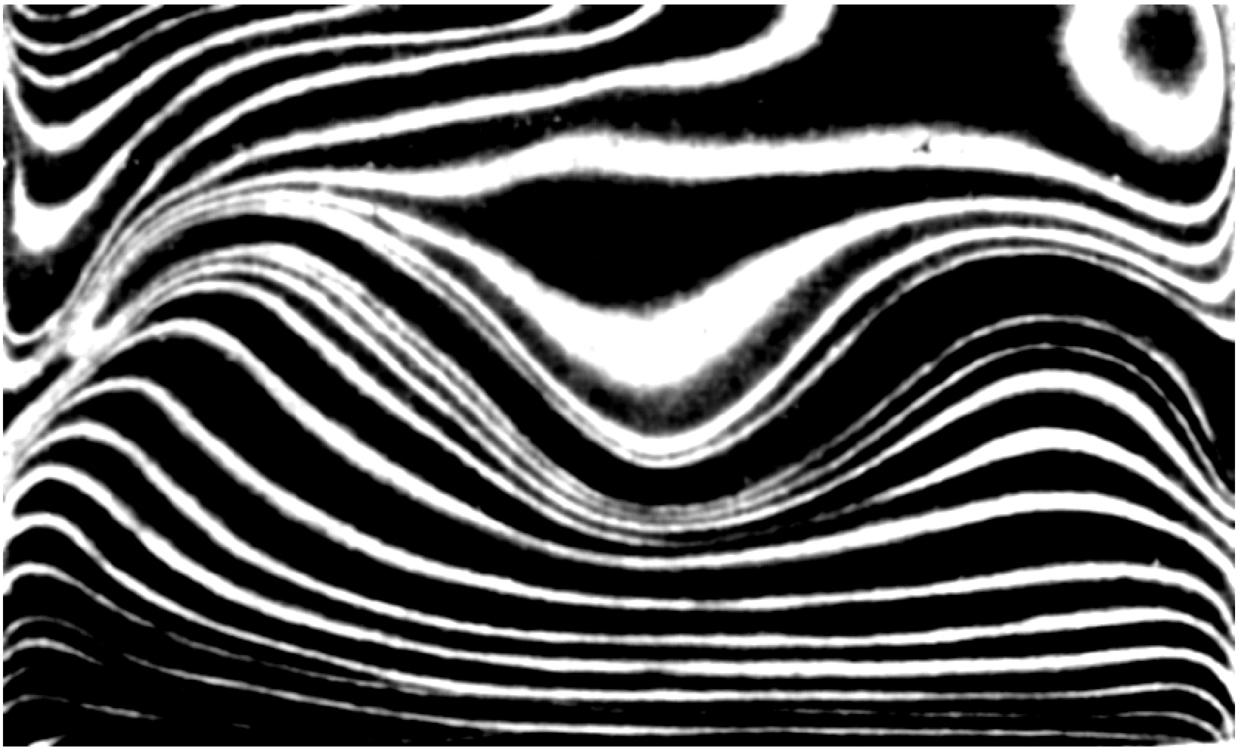


Рис. 1. Текстура хромагатового покрытия.

Рис. 2. Узор кристаллита

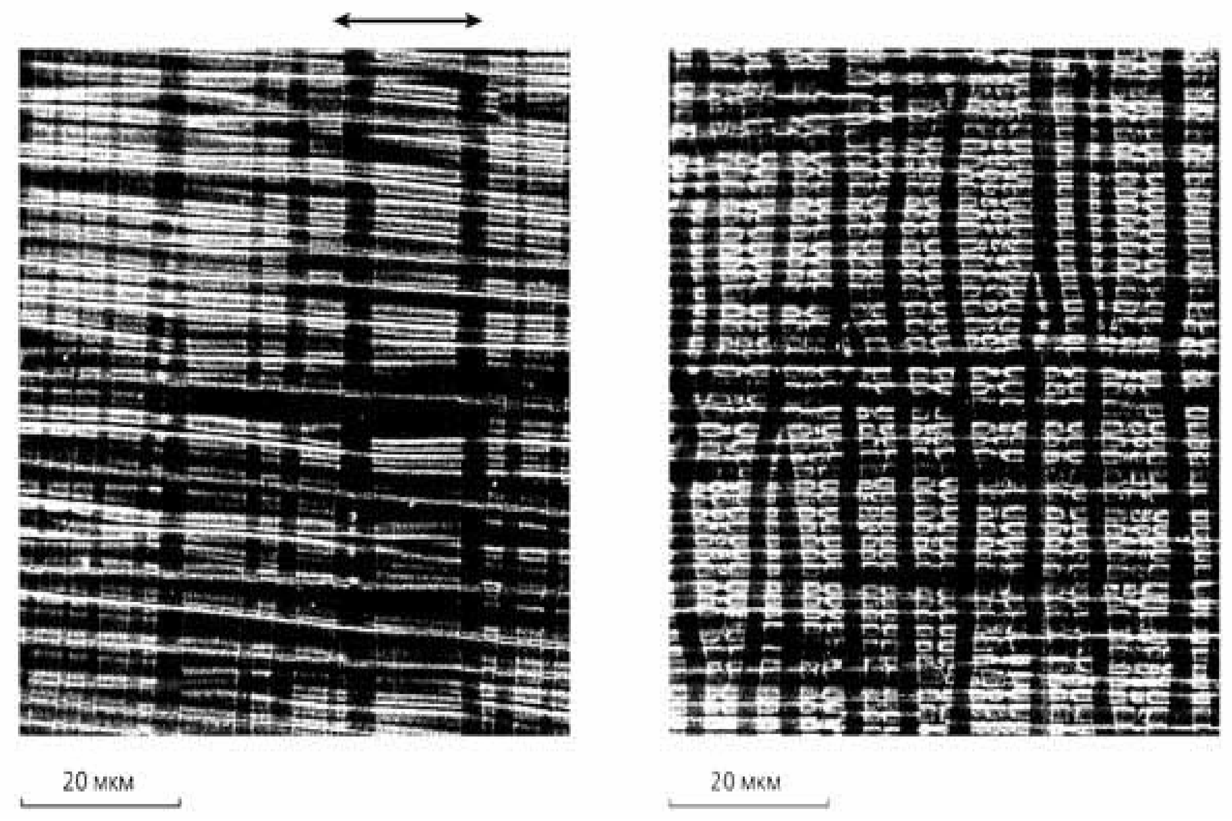


Рис. 3. Поверхность образца полиэтилентерефталата с тонким металлическим покрытием.

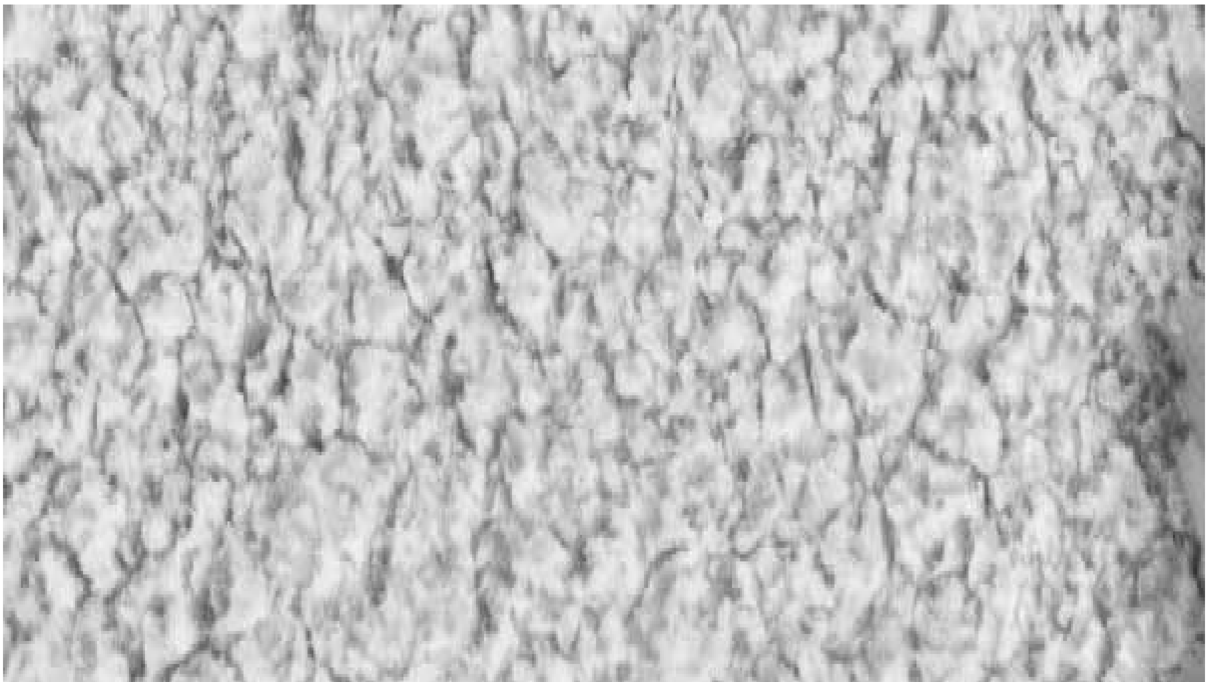
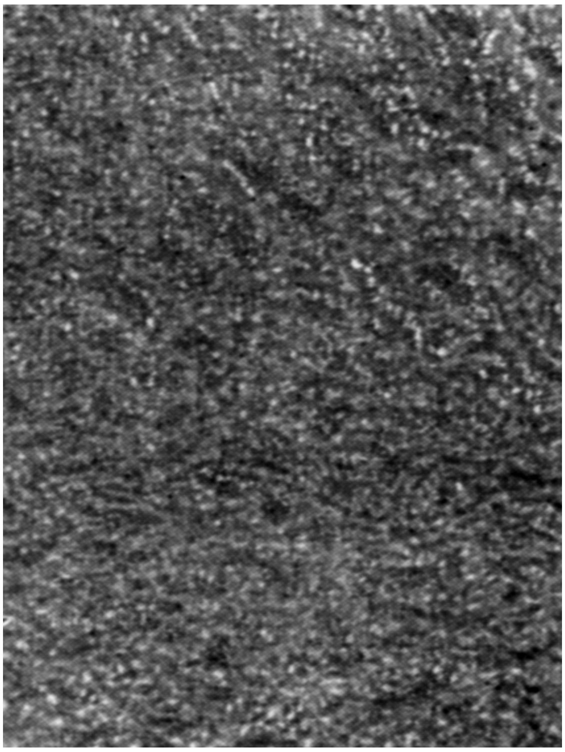
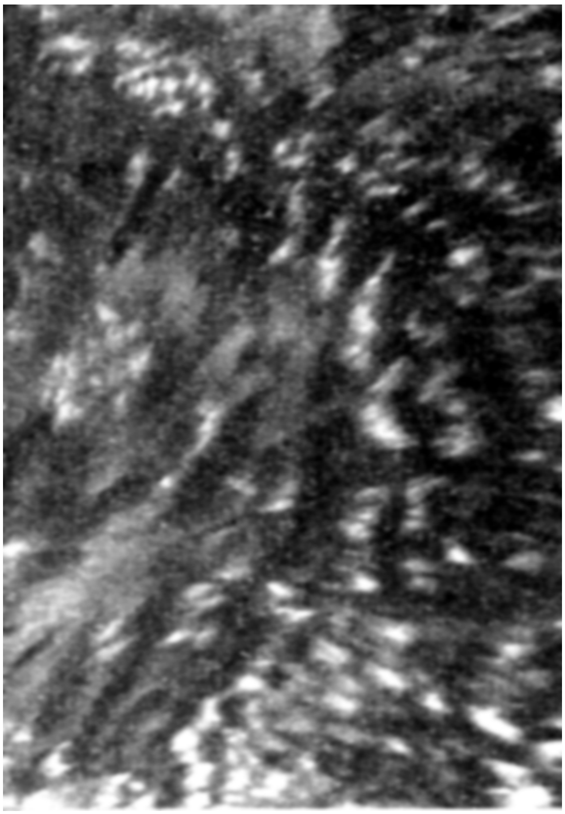


Рис. 4. Органо-металлическое покрытие на меди.



а **б**



в г

Рис. 5. Влияние природы металлической подложки на характер кристаллического узора: а - на меди; б – на никеле; в – на стали; г – на алюминии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грилихес, С.Я., Тихонов, К.И. Электролитические и химические покрытия. Л.: Химия, 1990. -288 с.

2. Гальванотехника: Справ. изд./ Ф.Ф. Ажогин [и др.]. М.: Металлургия, 1987. 736 с.

3. Поперека, М.Я. Внутренние напряжения электролитически осаждаемых металлов. -Новосибирск.: Западно-сибирское книжное издательство, 1966. -336 с.

4. Ковенский, И.М., Поветкин, В.В. Методы исследования электролитических покрытий. -М.: Наука, 1994. -234 с.

5. Комбинированные электролитические покрытия/ В.Ф.Молчанов [и др.]. -Киев: Техника, 1976. -176 с.

6. Каданер, Л.И. Справочник по гальваностегии. -Киев: Техника, 1976. -254 с.

7. Справочное руководство по гальванотехнике: справочник. В 3 ч. / пер. с нем. Н.Б.Сциборовской, М.Г.Солюс, В.Ф.Рад. -М.: Металлургия, 1972. Ч.3. -424с.

8. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. -М.: Машиностроение, 1991. -384 с.

9. Вансовская, К.М. Гальванические покрытия. -Л.: Машиностроение, 1984. -119 с.

10. Дасоян, М.А., Пальмская, И.Я., Сахарова, Е.В. Технология электрохимических покрытий. -Л.: Машиностроение, 1989. -391 с.

11. Буркат, Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. -Л.: Машиностроение, 1984. -84 с.

12. Эйчис, А.П. Покрытия и техническая эстетика. -Киев: Техника, 1971. -248 с.

13. Вячеславов, П.М., Шмелева, Н.М. Методы испытаний электролитических покрытий. -Л.: Машиностроение, 1977. -88с.

14. Гальванотехника: справочник /под ред. А.М.Гинберга и др. -М.: Металлургия, 1987. -736 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
1.	Классификация покрытий	4
2.	Свойства покрытий	9
2.1.	Физико-механические свойства покрытий	9
2.2.	Физические свойства	18
2.3.	Физико-химические свойства	26
2.4.	Санитарно-гигиенические свойства	28
2.5.	Эксплуатационные характеристики	30
2.6.	Технологические свойства	31
2.7.	Декоративные свойства	36
2.8.	Защитные свойства	44
2.8.1.	Коррозия конструкционных материалов	44
2.8.2.	Способы защиты от коррозии	47
2.8.3.	Специфика защитного действия покрытий	49
3.	Неорганические покрытия	57
3.1.	Конверсионные покрытия	57
3.2.	Стеклоэмалевые покрытия	62
3.3.	Металлические покрытия	63
4.	Органические покрытия	68
5.	Комбинированные покрытия	70
5.1.	Многослойные покрытия	70
5.2.	Композиционные покрытия	74
5.3.	Текстурированные покрытия	76
	Приложения	79
	Список литературы	82
	Содержание	83

Румянцева Кира Евгеньевна

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 22.12.2007. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 4,88. Уч.-изд л. 5,42. Тираж 50 экз. Заказ
ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры
экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7